

Elektrogesponnene Nanofasern auf Basis kationischer Polyurethane zur Darstellung permanent antibakterieller Materialien

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl. Chem. Judith Hehl

aus

Nauort/Westerwald

Marburg an der Lahn 2010

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 30.08.2010 als Dissertation angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Andreas Greiner

Zweitgutachter: Prof. Dr. Joachim H. Wendorff

Tag der mündlichen Prüfung: 04.10.2010

So eine Arbeit wird eigentlich
nie fertig.
Man muß sie für fertig erklären,
wenn man nach Zeit und Umständen
das Mögliche getan hat.

Johann Wolfgang von Goethe

„Italienreise“ (1787)

1 Inhaltsverzeichnis

1 Inhaltsverzeichnis.....	4
1.1 Abkürzungsverzeichnis	7
2 Summary	11
3 Einleitung	12
3.1 Motivation	12
3.2 Zielsetzung	13
3.3 Konzept & Vorgehensweise	13
4 Grundlagen & Literatur.....	15
4.1 Polyurethansynthese	15
4.2 Textilien für Schutzausrüstung	20
4.2.1 Historische Entwicklung	20
4.2.2 Textilfasern und Finishing.....	21
4.2.3 Schutz vor biologischen Gefahren.....	22
4.3 Elektrosinnen	24
4.3.1 Aufbau und Prozessprinzip.....	24
4.3.2 Anwendung im Textilbereich.....	26
4.4 Mikrobiologische Grundlagen.....	28
4.4.1 Bakterien – Aufbau und Wachstum	28
4.4.2 Bakterien als Krankheitserreger – Antibiotika	32
4.5 Antibakterielle Polymere	42
4.5.1 Silber	42
4.5.2 Chitosan.....	45
4.5.3 Hydantoine	46
4.5.4 Kationische Polymere	49

5	Synthese und Charakterisierung der Polymere	59
5.1	Basispolymer.....	59
5.1.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen	67
5.2	Quaternisierung des Basispolymers	84
5.2.1	Vollständige Quaternisierung.....	84
5.2.2	Teilweise Quaternisierung.....	91
5.3	Dispersion der QPU.....	95
5.3.1	Stabilisierung von Dispersionen	95
5.3.2	Thermosensitivität.....	99
5.3.3	Herstellung und Charakterisierung	101
6	Verarbeitung durch Elektrosponnen	111
6.1	Quaternisierte Polyurethane (QPU) aus Lösung.....	111
6.2	QPU aus Dispersion mit PVA Matrix	121
6.3	QPU aus Dispersion mit Polyacrylat-Dispersion und PVA Matrix.....	123
6.4	Baumwolldips	128
7	Antibakterielle Aktivität	130
7.1	Testmethoden der antibakteriellen Aktivität	130
7.2	Untersuchungen der hergestellten Materialien	136
7.2.1	Aus Lösung gesponnene Vliese	137
7.2.2	Vliese aus QPU/Polyacrylat-Dispersion	142
7.2.3	Lösungen & Dispersionen.....	143
7.2.4	Dispersion auf Baumwollgewebe	148
8	Zusammenfassung.....	149
9	Ausblick.....	152
10	Experimenteller Teil	154
10.1	Verwendete Chemikalien	154
10.2	Charakterisierungsmethoden	156

10.3	Synthese des Basispolymers P(TDI-DEMA)	160
10.3.1	Volumetrische Einwaage	160
10.3.2	Gravimetrische Einwaage	163
10.3.3	Kinetische Untersuchungen	165
10.4	Quaternisierung der Polyurethane	168
10.4.1	Vollquaternisierung	168
10.4.2	Teilquaternisierung	172
10.5	Herstellung von Dispersionen	175
10.5.1	Ohne stabilisierendes Additiv	175
10.5.2	Mit stabilisierendem Additiv	177
10.5.3	Mit Polyacrylat-Dispersion und Matrixpolymer	178
10.6	Herstellung von Nanofasern	179
10.7	Mikrobiologische Methoden und Untersuchungen	179
10.7.1	Verwendete Bakterien	179
10.7.2	Sterilisation	180
10.7.3	Nährmedien	180
10.7.4	Stammhaltung	181
10.7.5	Kulturen in flüssigem Medium	182
10.7.6	Bestimmung der Zellzahl	182
10.7.7	Bestimmung der minimalen Hemmkonzentration (MHK)	184
10.7.8	Bestimmung der minimalen bakteriziden Konzentration (MBK) ...	184
10.7.9	Agardiffusionstest – Auswaschung antibakterieller Wirkstoffe	185
10.7.10	Schüttelflaschentest – Zeitabhängigkeit der Aktivität	185
10.7.11	„Bakteriophobie“ von Oberflächen	188
11	Literatur	189
12	Danksagung	200

1.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
°C	grad Celsius
µm	Mikrometer (= $1 \cdot 10^{-6}$ m)
^{13}C -NMR	Kohlenstoffresonanz
^1H -NMR	Protonenresonanz
AgNP	Silbernanopartikel
a.u.	willkürliche Einheiten (<i>engl.</i> arbitrary units)
Äq	Äquivalente
atm	Atmosphäre
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (<i>engl.</i> attenuated total reflection)
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-PU}^+\text{Br}^-$	Decyldihydroxyethylmethylammoniumbromid ; 2,4-Toluoldiisocyanat
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-PU}^+\text{Br}^-$	Dihydroxyethyldodecylmethylammoniumbromid ; 2,4-Toluoldiisocyanat
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{Br}^-$	Ethyldihydroxyethylmethylammoniumbromid ; 2,4-Toluoldiisocyanat
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$	Ethyldihydroxyethylmethylammoniumiodid ; 2,4-Toluoldiisocyanat
$\text{C}_3\text{H}_7\text{-PU}^+\text{Br}^-$	Dihydroxyethylmethylpropylammoniumbromid ; 2,4-Toluoldiisocyanat
$\text{C}_4\text{H}_9\text{-PU}^+\text{Br}^-$	Butyldihydroxyethylmethylammoniumbromid ; 2,4-Toluoldiisocyanat
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-PU}^+\text{Br}^-$	Dihydroxyethylmethylpentylammoniumbromid ; 2,4-Toluoldiisocyanat
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-PU}^+\text{Br}^-$	Dihydroxyethylhexylmethylammoniumbromid ; 2,4-Toluoldiisocyanat
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-PU}^+\text{Br}^-$	Dihydroxyethylmethyloktylammoniumbromid ; 2,4-Toluoldiisocyanat
ca.	circa
$\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$	Dimethyldihydroxyethylammoniumiodid ; 2,4-Toluoldiisocyanat
cm^{-1}	Wellenzahl
d	Tag
d	Duplett (NMR)

Inhaltsverzeichnis

Da	Dalton
d.h.	das heißt
d_6 -DMSO	sechsfach deuteriertes Dimethylsulfoxid
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan
DEMA	Diethanol- <i>N</i> -methylamin
DLS	Dynamische Lichtstreuung (<i>engl.</i> dynamic light scattering)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>engl.</i> differential scanning calorimetry)
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>engl.</i> energy dispersive X-ray spectroscopy)
<i>engl.</i>	englisch
et al.	und andere (<i>lateinisch</i> et alii)
FTIR	Fouriertransformations-Infrarot
g	Gramm
Gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HMBC	<i>engl.</i> Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HSQC	<i>engl.</i> Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
h ν	Strahlung
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante (NMR)
kDa	Kilodalton (= $1 \cdot 10^3$ Da)
kV	Kilovolt (= $1 \cdot 10^3$ V)
L	Liter

LCST	untere kritische Entmischungstemperatur (<i>engl.</i> lower critical solution temperature)
LDE	Laser-Doppler-Elektrophorese
LM	Lösungsmittel
m	Meter
m	Multiplett (NMR)
m	mittel (<i>engl.</i> medium) (IR)
MBK	minimale bakterizide Konzentration
mg	Milligramm ($= 1 \cdot 10^{-3} \text{ g}$)
MHK	minimale Hemmkonzentration
MHz	Megahertz ($= 1 \cdot 10^6 \text{ Hz}$)
min	Minute
mL	Milliliter ($= 1 \cdot 10^{-3} \text{ L}$)
mmol	Millimol ($= 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$)
M_n	zahlengemitteltes Molekulargewicht
mol%	Molprozent
M_p	häufigstes Molekulargewicht
M_w	gewichtsgemitteltes Molekulargewicht
N	Newton
nm	Nanometer ($= 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$)
NMR	Kernresonanz
NOESY	Kern-Overhauser-Effekt-Spektroskopie (<i>engl.</i> nuclear Overhauser effect spectroscopy)
p	<i>engl.</i> pound ($= 9,80665 \text{ mN}$)
P(TDI-DEMA)	Diethanol- <i>N</i> -methylamin; 2,4-Toluoldiisocyanat
Pa	Pascal
PDI	Polydispersitätsindex

Inhaltsverzeichnis

P_n	Polymerisationsgrad
ppm	<i>engl.</i> parts per million
QAV	quartäre Ammoniumverbindung
QPU	quaternisiertes Polyurethan
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	Brechungsindex (<i>engl.</i> refractive index)
s	Singulett (NMR)
s	Sekunde
s	stark (<i>engl.</i> strong) (IR)
T	Temperatur
t	Zeit
$T_{5\%}$	5%-Abbautemperatur
TDI	2,4-Toluoldiisocyanat
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UCST	obere kritische Entmischungstemperatur (<i>engl.</i> upper critical solution temperature)
usw.	und so weiter
w	schwach (<i>engl.</i> weak) (IR)
γ	Schergeschwindigkeit
δ	chemische Verschiebung (NMR)
η	Viskosität
λ	Wellenlänge
σ	Standardabweichung

2 Summary

A novel cationic polyurethane was successfully synthesized by a two step procedure. The first step covered the polymerization of 2,4-toluene diisocyanate and diethanol-*N*-methylaniline and the second step a polymer analogous quaternisation of the tertiary amine function using different alkyl halides.

The synthesized quaternary polyurethanes could easily be processed from concentrated organic solution (DMF) by electrospinning and dip coating. The water stability of the obtained nanofibers strongly depended on the length of the side chain introduced by the quaternisation reaction. Blending of the less water stable polyurethanes (short side chains) with a more hydrophobic high molecular weight base polymer before electrospinning provided an increased water stability of the nanofibers. Nanofibers produced from partially quaternized polyurethanes, although that should be similarly hydrophobic to the blended material, showed no increased stability. Microbiological testing methods showed excellent, permanent activity of the non-wovens made of the quaternary polyurethanes against the gram negative *Escherichia coli*.

Aqueous dispersions of the quaternized polyurethanes with side chains $\leq C_6H_{13}$ were successfully obtained from hot solutions of the polymers by cooling to room temperature. The dispersions showed reversible UCST-behavior depended on the alkyl chain length as well as the counter ion. Due to a ζ -potential of more than 40 mV and a particle size well below 100 nm the shelf life of the dispersions of $CH_3-PU^+I^-$ exceeded three weeks easily. To disperse quaternized polyurethanes with longer side chains than C_6H_{13} a solution of polyvinyl alcohol as additional steric stabilizer was employed. The aqueous dispersions showed very low minimum inhibitory concentrations of $\leq 39 \mu\text{g/mL}$ and minimum bactericidal concentrations of $\leq 78 \mu\text{g/mL}$.

Electrospinning of the aqueous dispersions was possible by using polyvinyl alcohol as matrix polymer. Using an additional photocrosslinkable polyacrylate dispersion (provided by E. Giebel) enabled the fabrication of water stable nanofibers from the dispersions after UV-treatment and removing of the matrix polymer. The polyacrylate-polyurethane fibers also showed excellent fast and permanent antibacterial activity against *E. coli*.

3 Einleitung

3.1 Motivation

Textil- und Kleidungssysteme für den Schutz vor Umwelteinflüssen haben eine lange Geschichte. Im 20. Jahrhundert gab es enorme Anstrengungen um Fortschritte in der Entwicklung der Textiltechnologie im Hinblick auf persönliche Schutzausrüstung.

Der Wandel von natürlichen Materialien zu synthetischen High-Tech-Fasern sowie die Betonung von Komfort und Wohlbefinden neben unverminderter Schutzleistung kann anhand eines Beispiels zur Ausrüstung von Bergsteigerexpeditionen im 20. Jahrhundert anschaulich erläutert werden. Das Everest Expeditionsteam um Edmund Hillary 1953 trug schwere Schichten aus Tweedhemden, Wollshirts, je zwei Shetland-Wollpullovern und zwei Paar Wollsocken.^[1] Die Durchsteigung der Annapurna-Südwand gelang 1970 dem Expeditionsteam um Chris Bonington, ausgerüstet mit Parkas aus Nylonfaser, Nylonmützen mit Kunstfell und Anzügen mit Daunenfüllung. Seit den 1980er Jahren gelingt es verschiedensten Teams dank Marken wie Goretex®, Thinsulate® oder Hollofil® Bedingungen zu trotzen, die frühere Teams zur Aufgabe gezwungen hätten.^[2]

Besonders der Schutz vor biologischen Gefahren trat in den letzten 20 Jahren stark in den Vordergrund. Überall im Alltag finden sich antibakterielle Produkte von Mundwasser oder Spülmitteln bis zu Sportshirts und Socken. Am bekanntesten ist dabei der Einsatz von Silber oder Silbersalzen zur Generierung einer antibakteriellen Wirkung.

Eine sehr vielfältige Verwendung finden Polymere mit quartären Ammoniumgruppen für Beschichtungen im Lebensmittelbereich^[3], für biomedizinische Werkzeuge^[4, 5] und Filter.^[6] Sie werden in Wandfarben für Krankenhauszimmer oder alltäglichen Objekten wie Türknäufen, Kinderspielzeug, Computertastaturen oder Telefonen eingesetzt.^[7] Ihre Anwendbarkeit in Reinigungslösungen für Kontaktlinsen^[8] und sogar Materialien für Kontaktlinsen^[9] selbst demonstriert ihre hervorragende Biokompatibilität.

Die stetig steigenden Anforderungen an textile Materialien im Bezug auf Funktion und Komfort zwingen die Forschung auch im Bereich antibakterieller Textilien immer neue und verbesserte Materialien zu entwickeln. Gleichzeitig wächst der Bedarf an neuen und speziell designten Antibiotika, da zahlreiche Bakterienarten gegen immer mehr bekannte Mittel Resistenzen entwickeln.

3.2 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese eines polymeren Materials mit quartären Ammoniumgruppen auf Polyurethanbasis zur Herstellung permanent antibakterieller Textilien.

Die synthetisierten Polymere sollten vor allem mit Hilfe des Elektrospinverfahrens zu Nanofasern verarbeitet werden. Dabei sollte mit möglichst konzentrierten Lösungen in organischen Lösungsmitteln gearbeitet werden und außerdem eine Methode entwickelt werden wässrige Medien zu verwenden, um kostspielige und eventuell toxische, leichtentzündliche oder umweltschädliche organische Lösungsmittel vermeiden zu können.

Standardisierte mikrobiologische Testverfahren für die Untersuchung der hergestellten Materialien auf ihre antibakterielle Aktivität gegen die gram-negativen *Escherichia coli* als Modellorganismus sollten erlernt und nach Modifikation auf die vorliegenden Systeme angewendet werden.

3.3 Konzept & Vorgehensweise

Um eine permanente antibakterielle Aktivität des zu synthetisierenden Materials gewährleisten zu können muss dieses inhärent oder regenerierbar antibakteriell sein. Eine niedermolekulare antibakterielle Substanz wie Silber oder ein organisches Antibiotikum als Additiv in einem polymeren Standardmaterial eignen sich daher kaum, da in den meisten Fällen eine Freisetzung des Additivs und damit über einen längeren Zeitraum gesehen eine Abnahme der antibakteriellen Aktivität nicht verhindert werden kann. Ist das Material selbst hingegen antibakteriell, kann eine permanente Aktivität erreicht werden, sofern das Material durch Umwelteinflüsse nicht zerstört oder aufgelöst wird. Außerdem darf durch den Kontakt mit den Bakterien keine Biofilmbildung induziert werden.

Als Basismaterial soll daher ein Polymer mit einer quaternisierbaren tertiären Aminfunktion dienen. Aus den zahlreichen potentiell verwendbaren Polymerklassen, die in Abschnitt 4.5 genauer erläutert werden, wurden dafür die Polyurethane ausgewählt. Diese Polymere sind extrem vielfältig und eignen sich hervorragend zur Herstellung von Textilfasern. Das bekannteste Beispiel ist Elastan, ein Polyetherurethan, das für sehr elastische oder passgenaue Kleidung verwendet wird.

Das Basispolymer bzw. dessen tertiäre Aminfunktion soll nach der Synthese in einem weiteren Reaktionsschritt polymeranalog mit verschiedenen Alkylierungsmitteln quaternisiert werden. Dabei soll

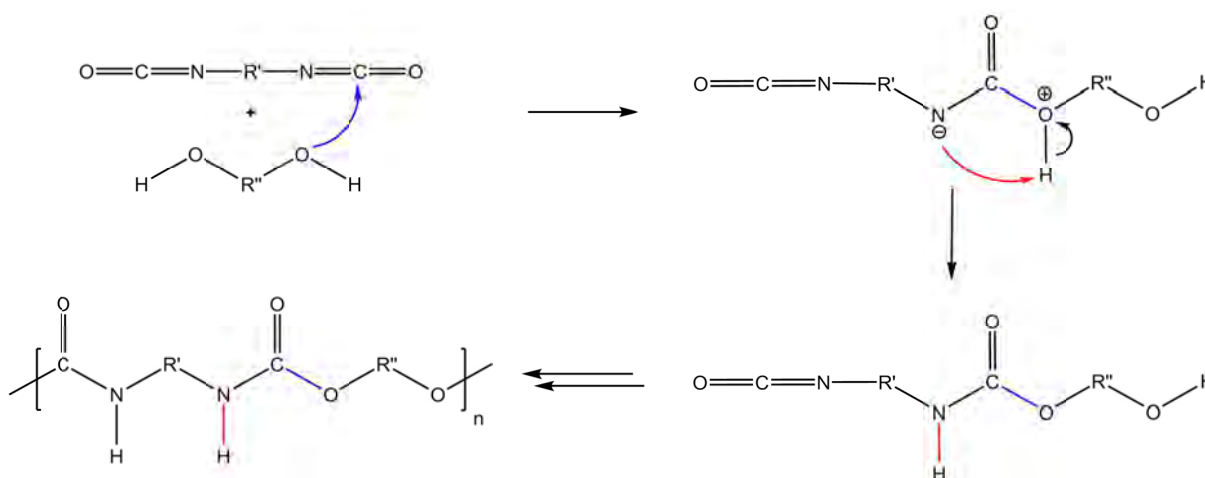
die Länge der einzuführenden Alkylkette variiert werden, um den Einfluss auf die antibakterielle Aktivität sowie die Polymereigenschaften untersuchen zu können. Aus der Literatur ist bekannt, dass besonders die Länge der Alkylkette einen großen Einfluss auf die antibakterielle Aktivität quartärer Ammoniumverbindungen hat.^[10, 11]

Für die an die Synthese anschließende Verarbeitung, z.B. durch Elektrosponnen, sollen zwei Ansätze verfolgt werden. Zum einen sollte bei einer ausreichenden Hydrophobie des Materials, durch einen niedrigen Quaternisierungsgrad oder eine Quaternisierung mit einem langkettigen Alkylhalogenid, eine gute Wasserstabilität des Polymers erreicht werden. Diese Derivate können aus organischen Lösungsmitteln zu wasserbeständigen und damit permanent antibakteriellen Fasern oder Filmen verarbeitet werden. Zum anderen sollten bei entsprechend hohem Quaternisierungsgrad bzw. einer Quaternisierung mit kurzkettigen Alkylhalogeniden und der daraus resultierenden Hydrophilie die quaternisierten Polyurethane aus wässrigen Medien verarbeitet werden können. Aufgrund der Wasserlöslichkeit bzw. zumindest starken Hydrophilie soll zur Generierung eines permanent antibakteriellen Effekts das Material nachträglich wasserbeständig gemacht werden. Dazu sollte die Möglichkeit untersucht werden, das Material in einer nachträglich vernetzbaren Matrix zu verarbeiten.

4 Grundlagen & Literatur

4.1 Polyurethansynthese

Die Synthese von Polyurethanen erfolgt - bis auf wenige Ausnahmen^[12] - als Polyadditionsreaktion von Diisocyanaten und Di- und/oder Polyolen (Reaktionsschema 1). Von technischer Bedeutung sind besonders Polyole, da sie den Einbau von Weichsegmenten innerhalb des Polyaddukts erlauben.



Reaktionsschema 1: Allgemeiner Mechanismus der Polyurethansynthese durch Polyaddition.

Das Verfahren wurde bereits 1937 durch die IG Farben patentiert^[13] und 10 Jahre später von dem Erfinder Otto Bayer in einer wissenschaftlichen Zeitschrift veröffentlicht.^[14] Schon damals stellte er die Vielfältigkeit des Verfahrens fest:

„Das neue Verfahren [der Polyaddition] besitzt eine weit größere Anwendungsbreite, als die Kondensations- und Polymerisationsverfahren zusammengekommen ... Man kann in der Tat jetzt wie ein Baumeister hochmolekulare Verbindungen, ausgehend von definierten Polyoxyverbindungen beliebiger Gestalt, ohne Schwierigkeiten konstruieren ... Der Ausbau der Isocyanatchemie ist das Ergebnis einer schönen Gemeinschaftsarbeit aus den Jahren 1937-1945. Manchmal war es ein guter Gedanke, oft eine glückliche Beobachtung und bisweilen auch geschickteste Experimentierkünste, die uns den Erfolg bescherten.“^[15]

Polyadditionen gehören, wie auch die meisten Polykondensationen^[16], zu den Stufenwachstumsreaktionen. Für diesen Typ der Polyreaktionen ist das Erreichen extrem hoher Umsätze p besonders wichtig, da erst dann hohe Polymerisationsgrade P_n und damit hohe Molekulargewichte zu erwarten sind, wie mit Hilfe der vereinfachten Carothers-Gleichung (Gleichung 1) berechnet werden kann.^[17]

$$P_n = \frac{1}{1-p} \quad (1)$$

Diese Beziehung von P_n und p ist in Abbildung 1 graphisch dargestellt.

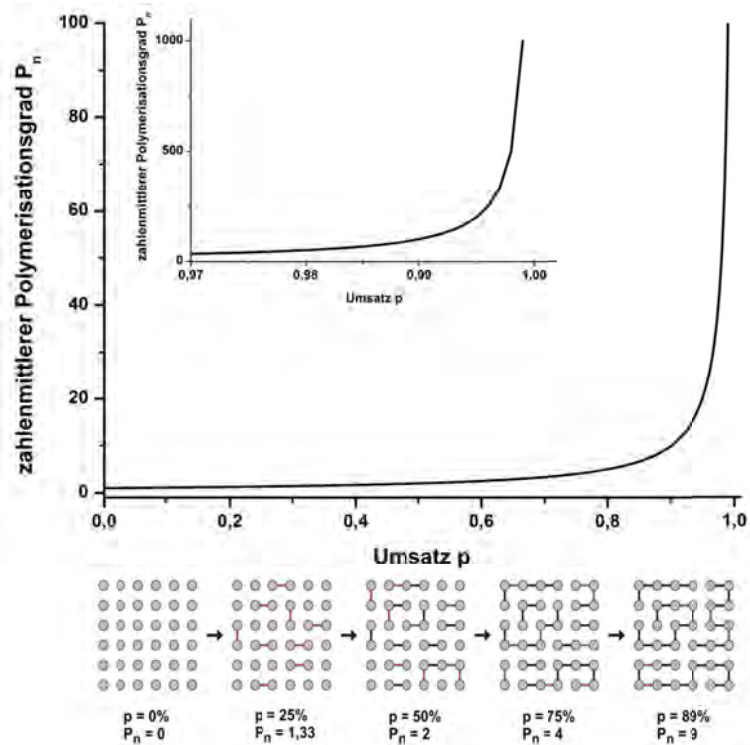


Abbildung 1: Abhängigkeit des Polymerisationsgrades P_n vom Umsatz p bei Stufenwachstumsreaktionen.

Diese Abhängigkeit beruht auf der Tatsache, dass bei der Stufenwachstumsreaktion die reaktiven Gruppen von Monomeren, Oligomeren wie auch Polymeren identisch sind und die Reaktion dieser durch Statistik bestimmt wird. Somit ist die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion zwischen Monomeren oder wachsenden Ketten unabhängig von ihrer Kettenlänge und lediglich abhängig von der Anzahl der Moleküle mit dem jeweiligen Polymerisationsgrad. Bei einem Umsatz von 50% liegt daher der Polymerisationsgrad bei 2, statistisch liegen nur Dimere vor. Erst mit fast vollständigem Umsatz werden polymere Ketten mit hohem Polymerisationsgrad gebildet.

Ein vollständiger Umsatz ist nahezu nie zu erzielen. Technisch wird im Allgemeinen bis zu mittleren Molmassen zwischen 10.000 g/mol und 30.000 g/mol polymerisiert, zum Teil aber auch bis 50.000 g/mol^[18], was einem Umsatz von etwa 99,8% entspricht. Je höher der Umsatz, desto mehr Zeit und Geld muss investiert werden und desto schwieriger ist die Handhabung der Reaktionsmi-

sung. Die steigende Viskosität bedingt eine schwierigere Temperaturkontrolle und somit zunehmende Nebenreaktionen.

Die vereinfachte Carothers Beziehung (Gleichung 1) gilt nur für Systeme mit A-B-Monomeren. Für A-A/B-B-Monomersysteme wie z.B. bei der Polyurethansynthese in Reaktionsschema 1 gilt die allgemeinere Form der Carothersgleichung

$$P_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (2)$$

mit $r = \frac{N_{A-A}}{N_{B-B}}$, dem Stoffmengenverhältnis der funktionellen Gruppen.^[17] Für vollständigen Umsatz ($p = 1$) ist diese Beziehung in Abbildung 2 graphisch dargestellt.

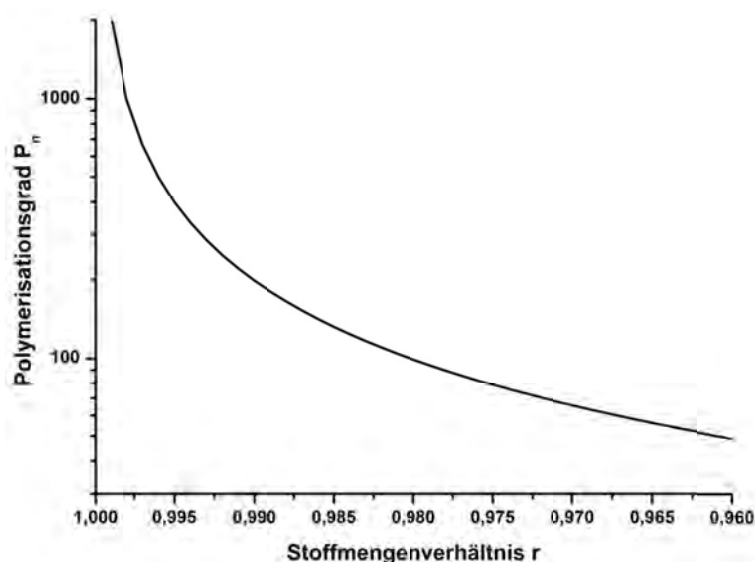
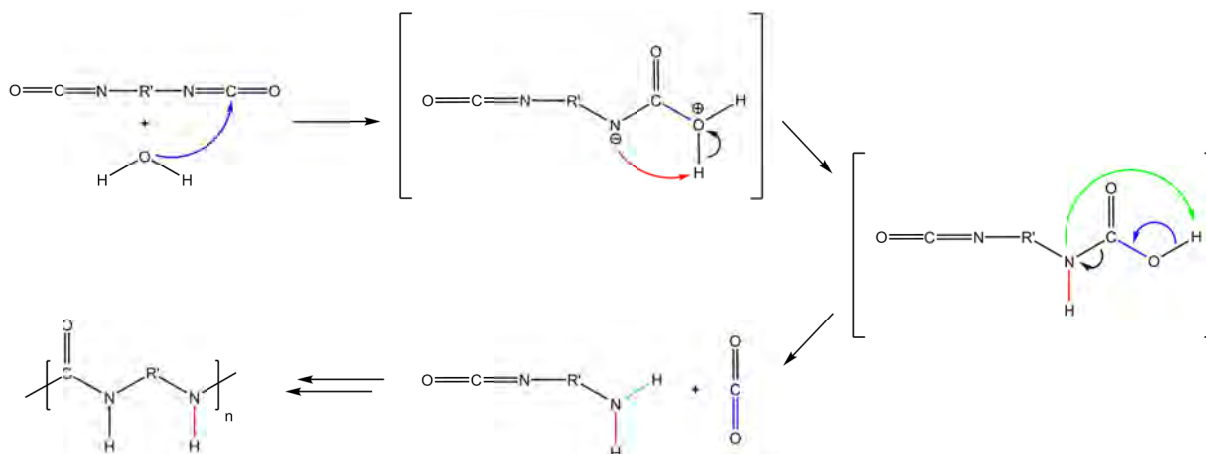


Abbildung 2: Abhängigkeit des Polymerisationsgrades P_n vom Stoffmengenverhältnis r für den Umsatz $p = 1$ bei Stufenwachstumsreaktionen.

Es wird deutlich, dass auch das Stoffmengenverhältnis r erheblichen Einfluss auf den Polymerisationsgrad P_n hat. Schon ein Fehler von 2 mol% ($r = 0,98$) erniedrigt P_n von $\gg 1000$ auf 100. Abweichungen von $p = 1$ und $r = 1$ addieren sich. Das heißt, je stärker r bzw. p vom Idealwert 1 abweicht umso näher muss p bzw. r an 1 liegen, um den entsprechenden Polymerisationsgrad P_n zu erreichen.

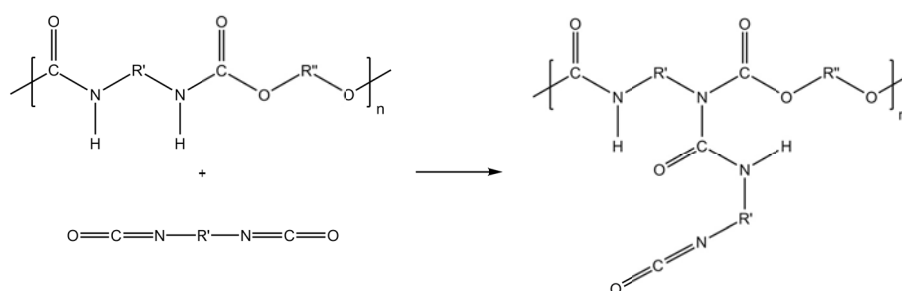
Neben der Reaktion zwischen Isocyanat- und Alkoholfunktion, der so genannten Gelreaktion, die für das Wachstum des Molekulargewichts verantwortlich ist, ist die Reaktion des Isocyanats mit Wasser (Reaktionsschema 2), die Schaumreaktion, technisch von Bedeutung.^[18]



Reaktionsschema 2: Schaumreaktion der Polyurethanherstellung.

Das Isocyanat reagiert mit Wasser zu einer Carbaminsäure, die sofort zu CO_2 und einem Amin zerfällt. Durch die Gasentwicklung können Polyurethanschäume hergestellt werden. Jedoch werden bei der Reaktion desamins mit weiterem Isocyanat Harnstoffgruppen in das Polyurethan eingeführt, die einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften des Produktes haben. Daher ist eine sorgfältige Kontrolle der Schaumreaktion notwendig. Wenig Wasser und langkettige, bewegliche Polyole können mit trifunktionalen Isocyanaten zu weichen, flexiblen Schaumstoffen verarbeitet werden. Durch den Einsatz von mehr Wasser und kurzkettigen Polyolen wird eine höhere Vernetzungsdichte, d.h. feste, steife Materialien erreicht.^[18]

Eine weitere Nebenreaktion, die zur Verzweigung oder Vernetzung der Polyurethane führt, ist die Allophanatbildung bei Überschuss von Isocyanat und erhöhter Temperatur (Reaktionsschema 3).



Reaktionsschema 3: Allophanatbildung als Nebenreaktion der Polyurethansynthese.

Häufig findet bei der technischen Synthese von Polyurethanen für verschiedenste Anwendungen gleichzeitig auch die Verarbeitung zum gewünschten Produkt statt. Daher müssen alle ablaufenden Reaktionen durch geeignete Reaktionsbedingungen und vor allen Dingen ein genau zugeschnittenes Katalysatorsystem gesteuert werden.

Katalysatorsysteme

Die für die Polyurethansynthese verwendeten Katalysatoren können in zwei verschiedene Kategorien eingeteilt werden. Zum einen Organometallverbindungen, wobei nur Organozinnverbindungen von technischem Belang sind, zum anderen tertiäre Amine. Für beide Kategorien gibt es zahlreiche Beispiele, die beiden prominentesten Vertreter sind jedoch Dibutylzinn(IV)dilaurat (DBTL) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (DABCO) (Abbildung 3).^[19]



Abbildung 3: Strukturen der Katalysatoren Dibutylzinn(IV)dilaurat (DBTL) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (DABCO).

Die Effektivität dieser Vertreter der beiden Katalysatorklassen ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Vergleich der Effektivitäten von DABCO und DBTL.^[19]

Katalysator	Menge / mol%	Relative Reaktivität
---		1
DABCO	0,1	130
DBTL	0,1	210
DABCO + DBTL	0,1 + 0,2	1000

Generell sind Organometall- und besonders Organozinnverbindungen aktivere Katalysatoren als Aminverbindungen und katalysieren im Vergleich zu den meisten tertiären Aminen besonders effektiv die Gelreaktion zwischen Isocyanat und Alkohol. Tertiäre Amine hingegen katalysieren sowohl die Gelreaktion als auch die Schaumreaktion, wobei Basizität und sterische Struktur dieser Effektivität und Selektivität der Katalyse steuern.^[18, 19]

4.2 Textilien für Schutzausrüstung

Grundsätzlich dient jegliche Art von Kleidung dem Schutz des Körpers. Die Definition von Schutzausrüstung umfasst Kleidungsstücke und andere Gegenstände aus Stoffen, die dafür vorgesehen sind den Träger vor Umwelteinflüssen, die Verletzungen oder den Tod bewirken können, zu schützen.^[20]

Heutzutage sind die Gefahren, denen der Mensch ausgesetzt ist, so komplex und speziell, dass ein einzelnes Kleidungsstück kaum für einen adäquaten Schutz ausreicht. Die Entwicklung von Schutzkleidung für verschiedenste professionelle wie private Anwendungen wird daher umfangreich erforscht.^[20-22] Dabei kann eine grobe Einteilung in industrielle, landwirtschaftliche, militärische, zivile, medizinische, Sport- sowie Weltraumschutztextilien erfolgen. Die zivile oder persönliche Schutzkleidung wird wiederum unterteilt nach Funktion: Kälte-, Flammen-, Chemikalien- und Strahlungsschutz sowie Schutz vor biologischen, elektrischen oder ballistischen Einflüssen.

4.2.1 Historische Entwicklung

Vor ca. 2 Millionen Jahren begann der Mensch vom tropischen oder mediterranen Klima in kältere Regionen zu wandern und dort zu leben. Damit wurde der Schutz vor Umwelteinflüssen wie Kälte durch die Bedeckung des Körpers entscheidend. Die früheste Art der Schutzkleidung bestand aus Tierhäuten oder -fellen. Wollfasern in simplem ledernem Schuhwerk dienten als erste Filzeinlegesohle zum Schutz der Füße gegen Kälte und Scheuerwunden.^[2]

Funde aus dem Paläolithikum und Mesolithikum zeigen, dass Gras, Schilf und Tiersehnen verwendet wurden, um mit Hilfe von Knochennadeln Kleidungsstücke aus Leder zu nähen.^[23] Die ältesten Fragmente von gewobenem Wollstoff werden auf 6.500 v. Chr. (Çatal Höyük, Türkei) datiert, das älteste Baumwollgewebe stammt aus Pakistan um 2.500 v. Chr.^[24, 25]

Die Geschichte zeigt, dass vor allem Krieger mit besonderer Schutzkleidung ausgestattet wurden. So trugen römische Soldaten schwere Stofftuniken unter einer Panzerung aus Metall oder Leder, während mittelalterliche Ritter ihre Haut vor Wundreibung schützten indem sie Tuchkleidung als Polsterung unter dem Kettenhemd oder der Rüstung anlegten.^[2]

Die industrielle Revolution im 19. Jahrhundert schließlich brachte den Durchbruch der persönlichen, spezialisierten Schutzausrüstung. Die Handwerker und Arbeiter der aufkommenden Glas-, Metall-,

Keramik- und chemischen Industrie schützten sich durch spezielle Ausrüstung vor den jeweiligen Gefahren ihres Berufszweiges.^[2]

Die Bedeutung des Schutzes von Menschen vor Risiken sowohl im Beruf als auch der in Freizeit und damit die Weiterentwicklung von Schutzausrüstung nahmen im 20. Jahrhundert einen rasanten Aufschwung. Es entwickelte sich die Philosophie, dass in einer hoch entwickelten und technisierten Gesellschaft Verletzungen oder gar Tod von Menschen durch Unfälle nicht akzeptabel sind. Da das Ausmaß der Gefahren stetig größer und komplexer wird, werden auch die Mittel sie zu bekämpfen stetig zahlreicher und vielschichtiger. Die Konsequenz ist die Entwicklung und Nutzung neuartiger Textilfasern, -strukturen und Kleidungssysteme, deren Zweck der verbesserte Schutz bei gleich bleibendem Komfort, Wohlbefinden und konstanter Effizienz ist.

Der Markt für technische Textilien prosperiert. Der Weltmarkt lag 2005 bei 20 Millionen Tonnen pro Jahr. Davon zählten 280.000 Tonnen zu Schutztextilien im Wert von 3,3 Milliarden USD. Der Markt wächst stetig mit 3,3% – 4% pro Jahr an, sodass 2010 ein Jahresverbrauch von 340.000 Tonnen erreicht werden könnte, ein Anstieg von 85% gegenüber 1995.^[26]

4.2.2 Textilfasern und Finishing

Allgemein werden die Eigenschaften und das Verhalten einer Textilfaser durch deren chemische Struktur bestimmt. Eine der Hauptfaserklassen, die für die Herstellung von Schutzausrüstung verwendet werden, sind die Naturfasern.^[20, 21] Jedoch wurde durch die Entwicklung synthetischer Fasern, insbesondere Hochleistungsfasern, die Vielfalt der zur Verfügung stehenden Materialien so reichhaltig, dass nahezu jede Anforderung für Schutzkleidung erfüllt werden kann. Zu den wichtigsten synthetischen Fasern für persönliche Schutzausrüstung zählen vor allen Dingen solche aus Kevlar® (Polyaramid), Dyneema® (ultrahochmolekulares Polyethylen) oder anorganischen Fasermaterialien wie Kohlenstoff und Glas mit besonders hohen mechanischen Eigenschaften sowie flammresistente Polybenzimidazole. Besonders vielversprechend sind auch neuartige Fasern, die die Eigenschaften von Spinnenseide reproduzieren sollen.^[27] Keine dieser Fasern weist jedoch inhärent antimikrobielle Eigenschaften auf, weshalb ein zusätzlicher „Finishing“-Prozess zur Ausrüstung der Fasern damit notwendig ist.

Allgemein werden „Finishing“-Prozesse in mechanische und chemische Prozesse unterteilt. Die mechanischen Prozesse, wie z.B. Kalandrieren (Pressen zwischen schweren Rollen), dienen dabei meist der Veredlung von Aussehen und Erhöhung der Beständigkeit des Stoffes. Chemisches „Finishing“ dagegen wird verwendet, um Fasern aus Standardmaterialien nachträglich flammresistent, wasserdicht, antielektrostatisch oder antimikrobiell auszurüsten. Die angewendeten Methoden umfassen z.B. Sprüh- oder Tauchbeschichtung (Dipping) und Gasphasenabscheidung (vapour deposition). Obwohl zahlreiche Fasern mit inhärenten funktionalen Eigenschaften vermarktet werden, ist das chemische „Finishing“ noch immer eine bedeutende Technologie für die Herstellung von Schutzausrüstung, da es sehr kosteneffektiv und technisch vielseitig ist.^[20, 21]

4.2.3 Schutz vor biologischen Gefahren

Steigende Risiken und Gefahren durch Mikroorganismen wie resistente Bakterien, z.B. MRSA (multi-resistente *Staphylococcus aureus*), und aggressive und tödliche Viren, z.B. SARS oder Noro, haben die Ansprüche an die Schutzfunktion besonders medizinischer aber auch persönlicher Textilien vor biologischen Gefahren drastisch erhöht.^[28, 29]

Eine so genannte „biologische Schutzfunktion“ von Textilien, d.h. der Schutz des Trägers vor pathogenen Bakterien, Pilzen und anderen Mikroorganismen, entsteht durch verschiedene Faktoren.^[21, 30]

Entscheidend ist zunächst die Fähigkeit des Materials Mikroorganismen, die in Kontakt mit dem Gewebe kommen, durch „Freisetzung“ eines antimikrobiellen Wirkstoffs zu töten.

Einige Naturfasern weisen eine inhärente antimikrobielle Eigenschaft auf. Seide, beispielsweise, wird seit Jahren im medizinischen Bereich als antimikrobielles Gewebe verwendet.^[31] Naturfasern enthalten im Gegensatz zu synthetischen Fasern Substanzen wie z.B. Lignin oder Pektin, die eine antibakterielle Wirkung haben. Diese ist jedoch in den meisten Fällen nur schwach ausgeprägt bzw. zu sehr von der Rohstoffquelle der Faser abhängig. Aus diesem Grund wird im Allgemeinen ein chemisches „Finishing“ genutzt, um sowohl Natur- als auch synthetische Fasern mit antimikrobiellen Eigenschaften auszurüsten. Dabei kann entweder nachträglich die Oberfläche des fertigen Gewebes oder vor der Verarbeitung die Faser selbst antimikrobiell wirksam behandelt werden. Bei hochfunktionalen antimikrobiellen Fasern besteht die gesamte Faser aus einem bioaktiven Material, dessen Aktivität für die gesamte Lebensdauer der Faser erhalten bleibt.^[21, 28, 29]

Häufig ist ein antimikrobielles „Finish“ des Gewebes nicht ausreichend um eine Infektion zu verhindern. Daher ist ein weiterer wichtiger Faktor, der die biologische Schutzfunktion der Textilie bestimmt, die Barriereeigenschaft des Gewebes gegenüber Mikroorganismen bzw. Staubpartikeln oder Flüssigkeitstropfen, die als deren Überträgermaterial dienen.^[32-34]

Filme haben zwar meist die besten antimikrobiellen Eigenschaften, schränken jedoch die Atmungsaktivität des Gewebes erheblich ein. Das Tragen von Schutzausrüstung bei harter physischer Arbeit generiert Stoffwechselwärme im Körper und damit Hitzestauung. Diese führt zu einer Erhöhung des Herzschlags, der Körperkerntemperatur, des Blutdrucks und des Flüssigkeitsverlusts und stellt damit eine potentiell schwerwiegende Gefahr für den Träger dar.^[35-37] In den letzten 10 Jahren widmeten sich zahlreiche Forschungsprojekte diesen Problemen.^[35, 36, 38-40] Neue Technologien und Materialien ermöglichen die Produktion von bequemer und dennoch leistungsstarker Schutzkleidung. Das bekannteste Beispiel sind neue Membranstrukturen, so genannte atmungsaktive Membranen, die eine hohe Wasserdampfdurchlässigkeit des Stoffes und somit Temperaturregulierung ermöglichen.^[22, 41]

Auch die Nanotechnologie zeigt im Hinblick auf die Verbesserung des allgemeinen Tragekomforts von Schutzkleidung oder der Verbesserung der Barriereeigenschaften von biologischen Schutzgeweben vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Nanomaterialien können dem Polymer vor der Verarbeitung zur Faser zugesetzt oder aber während des Finishings appliziert werden.^[42]

Eine kurze Erläuterung des potentiellen Beitrags von Nanofasern zur Verbesserung von Schutzkleidung und insbesondere biologischer Schutzkleidung folgt im Rahmen der Einführung zum Elektrosinnen in Abschnitt 4.3.2.

4.3 Elektrosinnen

Elektrosinnen ist derzeit die einzige Technik, die es erlaubt, beinahe jedes beliebige Polymer aus Lösung oder Schmelze kontinuierlich zu Endlosfasern mit Durchmessern bis in den Nanometerbereich zu verarbeiten. Die einzige allgemeine Voraussetzung, welche diese Materialien erfüllen müssen, ist entweder Löslichkeit oder Schmelzbarkeit. Die Bandbreite an einsetzbaren Polymeren reicht von natürlichen bis zu synthetischen Polymeren. Zusätzlich können diese mit verschiedensten Additiven versetzt werden. Diese Vielfalt eröffnet auch im Bereich der Anwendung elektrogessponnener Fasern ein großes Spektrum von Katalyse, Sensorik oder Optoelektronik bis hin zu unterschiedlichsten medizinischen Zwecken.

Aufbauend auf verschiedenen Arbeiten des späten 18., 19. und frühen 20. Jahrhunderts zum Verhalten von Flüssigkeiten und der Einwirkung elektrischer Potentiale und Ladungen^[43-50] erschien 1934 das erste Patent zum Elektrosinnen von Kunststoffen von Anton Formhals.^[51] Trotz weiterer Patente und auch erster kommerzieller Anwendungen^[52, 53] erlangte das Elektrosinnen erst in den 90er Jahren des 20. Jahrhunderts größeres wissenschaftliches Interesse. Federführend ist dabei auch noch heute unter anderen die Arbeitsgruppe Reneker in Akron, Ohio (USA).^[54]

4.3.1 Aufbau und Prozessprinzip

Der apparative Aufbau einer Elektrosinnenanlage (Abbildung 4) sowie die Prozessführung an sich sind sehr einfach. Eine Lösung bzw. eine Schmelze des zu verarbeitenden Materials wird aus einem Vorratsgefäß (hier einer Spritze) mit Hilfe einer externen Pumpvorrichtung durch eine schmale Düse mit einem Innendurchmesser von < 1 mm gedrückt. Dabei dient die Düse gleichzeitig als Elektrode. Zwischen dieser und einer weiteren Elektrode, die im Allgemeinen in Kontakt mit dem Substrat zur Aufnahme der erhaltenen Fasern steht, wird ein elektrisches Feld von einigen Hundert kV/m angelegt. Der Abstand der Elektroden beträgt in gängigen Laborsystemen 10 cm bis 30 cm. Die in Abbildung 4 dargestellte Anordnung suggeriert eine vertikale Prozessführung, in diesem Fall von oben nach unten. Jedoch ist auch eine umgekehrte oder gar horizontale Anordnung möglich.

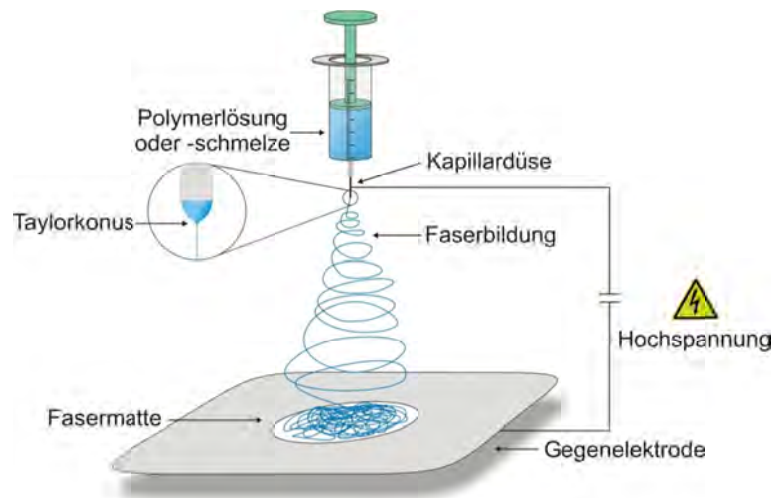


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer Elektrospinnanlage.

Der an der schmalen Kapillardüse austretende Tropfen wird durch die angelegte Spannung konusförmig in Richtung der Gegenelektrode verformt (vgl. Ausschnitt Abbildung 4).^[55, 56] Der Winkel des so genannten Taylor-Konus beträgt beim Elektrospinnprozess ca. 30° . Es bildet sich aus dem deformierten Tropfen ein dünner Flüssigkeits- oder Materialstrahl, der so genannte Jet. Dieser wird auf dem Weg zur Gegenelektrode verjüngt, das Lösungsmittel verdunstet bzw. die Schmelze erstarrt und die festen Fasern werden schließlich mit hoher Geschwindigkeit auf der Gegenelektrode bzw. dem Substrat abgelegt.^[57, 58]

Eine genauere Analyse ergibt, dass der Flüssigkeitsstrahl keineswegs den direkten Weg zur Gegenelektrode verfolgt, sondern aufgrund der so genannten „Bending“- oder Biegungsinstabilität durch seitliche Auslenkung immer wieder Schleifen bildet (Abbildung 5).

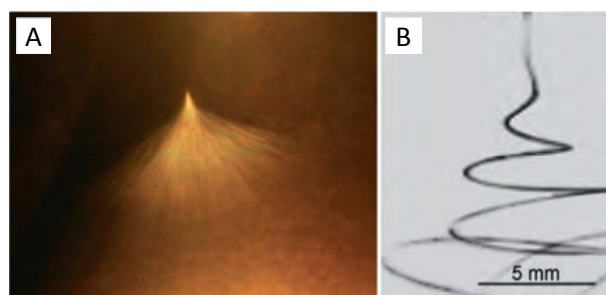


Abbildung 5: photographische Aufnahme (A) des Jets beim Elektrospinnprozess. Die Hochgeschwindigkeitsaufnahme (B) veranschaulicht die Biegungsinstabilität.^[59]

Durch die abstoßenden Kräfte der Ladungen innerhalb des Strahls wird jedes Segment kontinuierlich gestreckt. Diese Streckung kann geometrisch unmöglich auf der direkten Linie zwischen den Elektroden stattfinden, sodass der Strahl sich biegt, seitlich immer weiter ausgelenkt wird und schließlich spiralförmige Schleifen bildet. Dieser Vorgang wiederholt sich innerhalb des verjüngten und verstreckten Strahls solange bis die Faser verfestigt ist oder aufgrund eines extrem dünnen Durchmessers dieser Instabilität nicht mehr unterliegt.^[60, 61]

Die Biegungsinstabilität wird von mehreren anderen physikalischen Instabilitäten überlagert. Nur durch das komplexe Zusammenspiel dieser können stabile Nanofasern mit Durchmessern bis zu wenigen Nanometern ohne Zerfall des Jets in einzelne Tropfen erhalten werden. Auch die Morphologie der Fasern, wie z.B. das Auftreten so genannter Spindeln (*engl. beads*), d.h. tropfenförmiger Verdickungen, kann so erklärt werden.^[59, 60, 62-67]

Wie bereits erwähnt, gelingt die Verarbeitung nahezu aller löslichen oder schmelzbaren Polymere zu Fasern durch Elektrospinnen. Wichtig ist dabei jedoch aufgrund des komplexen Prozesses die korrekte Einstellung aller Parameter. Dazu zählen neben molekularen Parametern wie Molekulargewicht und dessen Verteilung Glas- und Schmelzpunkt, Dampfdruck etc. auch die Prozessparameter wie Konzentration, elektrische Leitfähigkeit, Viskosität und Oberflächenspannung der Lösung, Elektrodengeometrie und –abstand sowie nicht zuletzt Luftfeuchtigkeit und Temperatur. In den meisten Fällen werden die Parameter durch empirische Erfahrung gewählt, zum Teil ist es aber auch möglich theoretische Modelle zu nutzen.^[68]

4.3.2 Anwendung im Textilbereich

Die meisten Textilfasern weisen Durchmesser im Bereich von 10 µm bis 50 µm auf. Durch direktes Schmelzspinnen können Durchmesser von 6 µm, durch Co-schmelzspinnen und anschließendes Spalten 3 µm und beim so genannten „islands-in-a-sea“ Spinnen, bei dem ein einhüllendes Material herausgelöst wird, sogar 0,1 µm erreicht werden. Die weitaus einfachere Technik des Elektrospinnens liefert Fasern ebenfalls mit Durchmessern < 1 µm.^[2]

Vliesstoffe aus Nanofasern zeigen im Vergleich zu solchen aus Mikrofasern entscheidende Veränderungen der Transportprozesse innerhalb des Vlieses. Die Feinheit der Faser ist der bestimmende Fak-

tor der Barriereigenschaften eines Gewebes. Eine dicht gepackte Anordnung von Fasern hat nur Zwischenräume, die kleiner als der Faserdurchmesser sind. Durch die massive Verkleinerung der Porenabmessungen von Nanofaservliesen tritt beispielsweise bei der Gasdiffusion verstärkt die Anzahl der Stöße von Gasteilchen und Fasern (Knudsen-Regime) statt der Stöße zwischen verschiedenen Gasteilchen (Diffusionsregime) in den Vordergrund.^[69, 70] Die Gastransporteigenschaften spielen für textile Anwendungen eine große Rolle.^[71-73] Der Luftdurchströmungswiderstand von Nanofaservliesen im Vergleich zu Standardtextilgeweben ist bis zu 1000fach höher.^[72] Dies führt zu einem deutlichen Effekt in der Wärmeisolation und könnte zusätzlich die Barriereigenschaften von medizinischen Textilien gegenüber luftübertragenen Mikroorganismen verbessern.

Die Effizienz der Filtrierung sowie der Absorption von Stoffen wird durch die Größe der Oberfläche bestimmt. 1 kg Fasern mit einem Durchmesser von 100 nm haben eine Oberfläche von 30.000 m², während bei 1 nm Durchmesser 3 · 10⁶ m² erreicht würden.^[2] Diese extreme Erhöhung der inneren Oberfläche prädestiniert Nanofaservliese geradezu für Filteranwendungen. Untersuchungen zeigten, dass die Aerosol-Filtereffizienz mit zunehmender Belegungsdichte des Filtergewebes mit Nanofasern stark ansteigt und bereits bei 1 g/m² einen Wert von 100% erreicht.^[71, 72]

Die immens hohe Oberfläche kann auch für katalytische Aktivität zur Verfügung stehen. Eine Ausrüstung des Vlieses beispielsweise mit einem antibakteriellen Additiv ist für verschiedene Anwendungen im medizinischen wie auch im privaten Bereich denkbar.^[68]

Ein erstes Beispiel für den Einsatz von Nanofasern in Textilien ist die von Gibson et al. entwickelte leichte, multifunktionale Membran aus elektrogenesponnenen Nanofasern mit hoher Atmungsaktivität, Elastizität und Filtereffizienz.^[39]

4.4 Mikrobiologische Grundlagen

4.4.1 Bakterien – Aufbau und Wachstum

Aufbau ^[74]

Die Zelle ist die grundlegende Einheit, der Grundbaustein, eines jeden Lebewesens. Es gibt jedoch prinzipielle Unterschiede zwischen den einfach strukturierten prokaryotischen Zellen (Abbildung 6), den Bausteinen der Bakterien und Archaea und den komplexeren eukaryotischen Zellen. Letztere bilden das Grundelement von Algen, Pilzen und Makroorganismen.

Alle Zellen haben eine Permeabilitätsbarriere, die Cytoplasma- oder Zellmembran, die das Innere von der äußeren Umwelt abtrennt. Durch diese Membran gelangen – durch mehr oder weniger komplizierte Transportprozesse – alle Nährstoffe und andere lebenswichtige Substanzen in die Zelle hinein und alle Abfallstoffe und Zellprodukte wieder hinaus. Innerhalb der Membran befindet sich das Cytoplasma, eine komplexe Mischung von Makromolekülen, Ribosomen (Proteinsyntheseeinheiten der Zelle) und diversen anorganischen Ionen in einem wässrigen System. Alle Funktionen der Zelle werden hier ausgeführt. Festigkeit und Form erhält die Zelle durch die widerstandsfähige Zellwand außerhalb der Zellmembran.

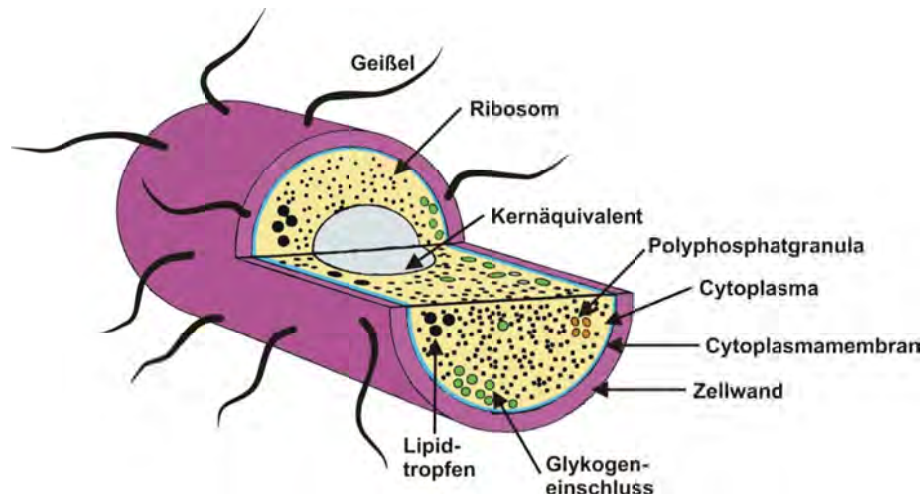


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer prokaryotischen Zelle.

An dieser Stelle sollen nur die prokaryotischen Zellen näher erläutert werden. Dabei liegt der Fokus auf den Bakterien, denn alle pathogenen Prokaryoten zählen zu den Bacteria.

Diese Mikroorganismen sind sehr klein (ca. 1 μm bis 5 μm lang und 1 μm breit) und treten in verschiedenen Morphologien, z.B. sphärischen Kokken, Stäbchen oder Spirillen, auf. Von besonderem Interesse für die Entwicklung antibakterieller Materialien ist die äußere Hülle der Bakterien, d.h. die Cytoplasmamembran sowie die Zellwand.

Die Cytoplasmamembran ist ca. 8 nm dick, ihre Verletzung oder gar Zerstörung bedeutet den Tod der Bakterie. Sie besteht aus einer Phospholipiddoppelschicht mit eingebetteten Membranproteinen. Die gesamte Struktur wird durch Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe Wechselwirkungen sowie stabilisierende Kationen an den Phospholipiden zusammen gehalten. Die Membran ist also keine starre Wand, sondern eigentlich eine viskose, öltartige Flüssigkeit (Fluidmosaikmodell). Sie dient in erster Linie nicht der Formgebung und Stabilität der Zelle, sondern ist Permeabilitätsbarriere, Energiespeicher und Proteinanker.

Die Zellwand dagegen ist starr und fest. Sie muss dem Turgordruck, dem osmotischen Innendruck der Zelle, standhalten. Dieser liegt z.B. für *E. coli* Bakterien bei 2 atm. Hier erfolgt eine weitere Unterteilung der Zellen. Die so genannten gram-positiven Bakterien haben eine besonders dicke Zellwand, sie besteht zu 90% aus Peptidoglykan. Gram-negative Bakterien dagegen haben nur eine dünne Zellwand mit ca. 10% Peptidoglykan, aber zusätzlich eine zweite, äußere Membran.

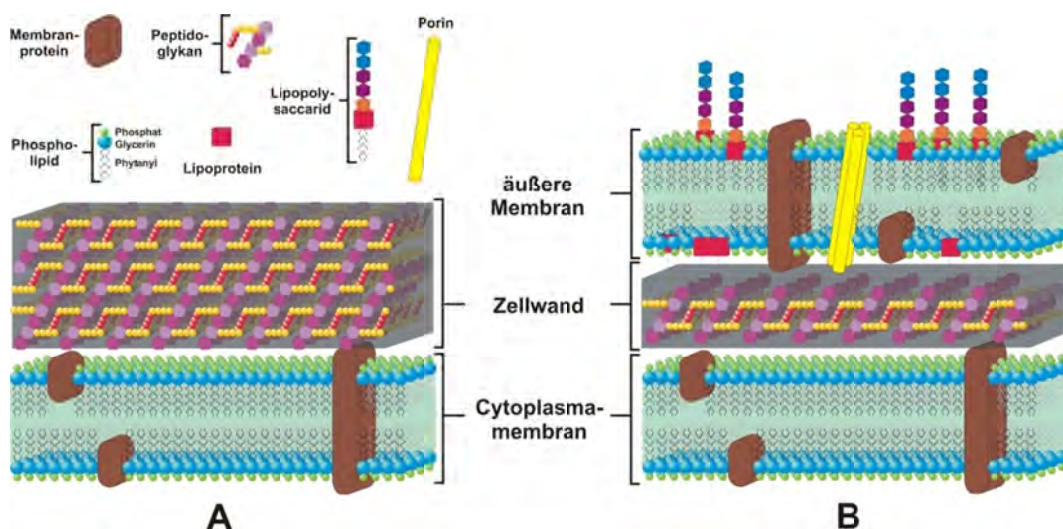


Abbildung 7: Schematischer Vergleich der (A) gram-positiven und (B) gram-negativen Zellhüllen.

Die äußere Membran der gram-negativen Bakterien besteht aus Lipopolysacchariden, d.h. einer Phospholipiddoppelschicht mit integrierten Polysacchariden und Proteinen. Eine detailliertere Beschreibung der äußeren Zellhülle findet sich in den Lehrbüchern der Mikrobiologie.^[74]

Wachstum

Im Fall von Bakterien bedeutet Wachstum eine Zunahme der Zellanzahl. Jede einzelne Zelle hat nur eine begrenzte Lebensdauer, d.h. die Art kann nur überleben, wenn die Population ständig ansteigt bzw. wächst. Bis zu 2000 verschiedene chemische Reaktionen sind an den Synthesevorgängen des Wachstumsprozesses beteiligt. Zu den wichtigsten Reaktionen der Zellsynthese gehören die Polymerisationen von Makromolekülen wie DNA, RNA und Proteinen. Sobald diese vorhanden sind, können sie zu den zellulären Strukturen zusammengesetzt werden.

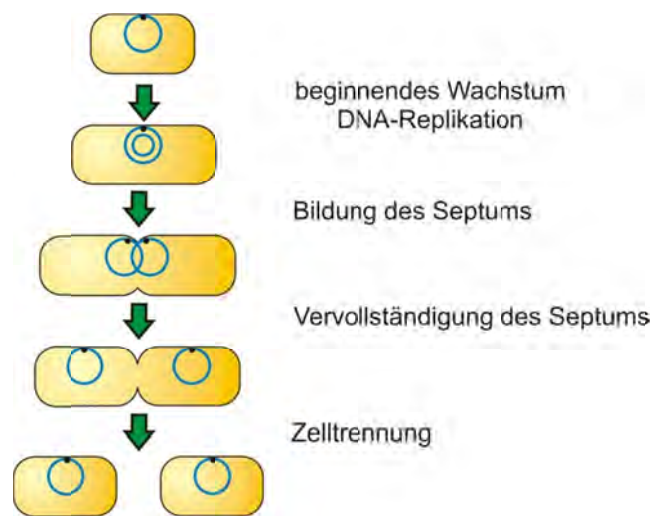


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Ablaufs der bakteriellen Zellteilung.

In den meisten Fällen wächst bei Prokaryoten eine einzelne Zelle solange bis sie sich in zwei neue Zellen teilen kann. *E. coli* wachsen beispielsweise zunächst auf ihre doppelte Länge an, dann bildet sich eine Trennwand, das so genannte Septum (Abbildung 8). Dabei wachsen Zellwand und -membran aus entgegengesetzten Richtungen in das Innere der Zelle bis diese in zwei Tochterzellen getrennt ist. Wichtig ist, dass vor der vollständigen Teilung sämtliche Zellbestandteile vermehrt wurden, so dass diese bei der Teilung alle in beiden Zellen vorhanden sind. Das replizierte DNA-Molekül bleibt während der Teilung an der Membran verankert und die Septumbildung führt schließlich zur Trennung der Kernäquivalente (Bakterienchromosomen). Die Geschwindigkeit des Wachstumszyklus ist für verschiedene Bakterien unterschiedlich, abhängig von Ernährungs- und genetischen Faktoren. Unter optimalen Bedingungen können *E. coli* den Zyklus innerhalb von 20 min (Generationszeit) durchlaufen, nur einige wenige Bakterienarten wachsen schneller. Eukaryotische Mikroorganismen und besonders Zellen von Makroorganismen wachsen im Vergleich zu den Bakterien deutlich langsamer.

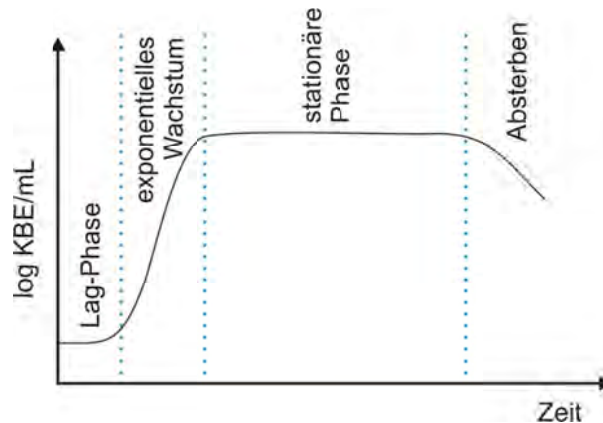


Abbildung 9: Wachstumskurve bakterieller Populationen.

Bakterienpopulationen wachsen exponentiell. Ihre Zellzahl verdoppelt sich in regelmäßigen Abständen. In einem geschlossenen Wachstumssystem (z.B. einem Kolben) durchlaufen sie verschiedene Wachstumsphasen (Abbildung 9). Zu Beginn muss sich der Mikroorganismus an die neue Umgebung gewöhnen (Lagphase). Das Impfmateriel aus einer „alten“ Kultur in der stationären Phase (siehe unten) muss in frischem Medium erst durch zeitaufwendige Synthese fehlender Bestandteile wieder reproduktionsfähig werden. Danach beginnt das exponentielle Wachstum. Hier sind die Zellen am gesündesten, daher werden sie für Untersuchungen meist aus dieser Phase entnommen.

Das exponentielle Wachstum ist nicht unbegrenzt. Anderenfalls könnte aus nur einer einzelnen Bakterie (10^{-12} g) mit einer Generationszeit von 20 min innerhalb von 48 h eine Zellmasse mit 4000fachem Gewicht der Erde entstehen. Das Wachstum wird schon weit vorher begrenzt, z.B. wenn ein essenzieller Nährstoff im Medium aufgebraucht ist oder eine Hemmung durch zelleigene Abfallstoffe stattfindet (stationäre Phase). Die Zellzahl bleibt in diesen Fällen netto gleich, da zwar einige Zellen absterben aber andere gleichzeitig noch „wachsen“ können (kryptisches Wachstum). Bei weiterer Inkubation können die Zellen weiterhin Stoffwechsel betreiben oder absterben (Absterbephase). Das Absterben hat ebenfalls einen exponentiellen Verlauf ist aber viel langsamer als das Wachstums.

4.4.2 Bakterien als Krankheitserreger – Antibiotika

Mikroorganismen haben für den Menschen zahlreiche Funktionen und Bedeutungen. Neben diversen positiven Funktionen sind manche von ihnen auch unerwünschte Krankheitserreger. Seit im späten 19. Jahrhundert die antibiotische Wirkung von Penicillin entdeckt bzw. erstmals als solche erkannt wurde, hat die Bekämpfung von Infektionskrankheiten, d.h. durch Mikroorganismen verursachte Krankheiten, extreme Fortschritte gemacht (Abbildung 10).

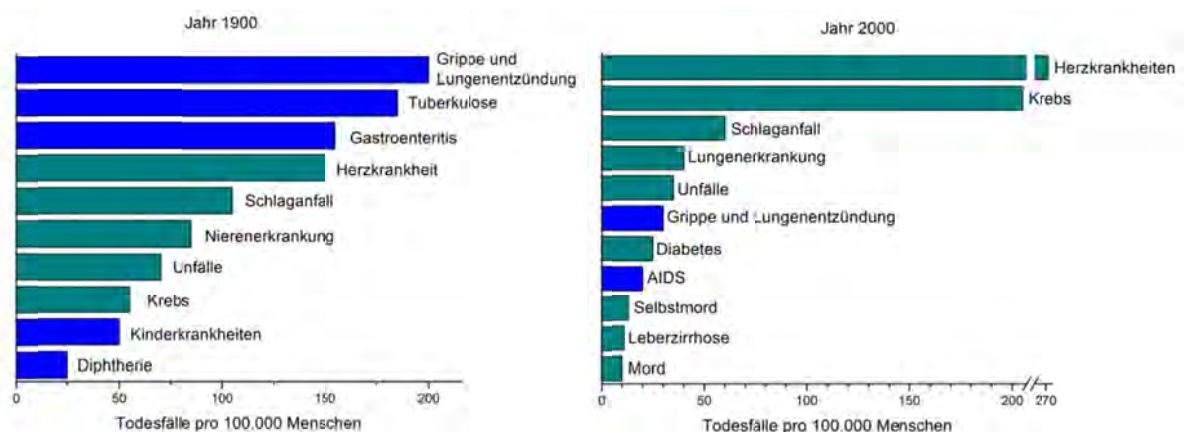


Abbildung 10: Todesraten der Jahre 1900 und 2000 für die 10 häufigsten Todesursachen in den USA. Mikrobielle Ursachen sind in blau dargestellt, nichtmikrobielle in grün. Die Datenerhebung erfolgte durch das United States National Center for Health Statistics.

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts waren Infektionskrankheiten die häufigste Todesursache, während sie heutzutage eine weit geringere Bedeutung haben. Jedoch steht die Forschung zur Bekämpfung von Infektionskrankheiten längst nicht still, denn viele Bakterien entwickeln mit der Zeit unter anderem durch einen zu breiten und unsachgemäßen Einsatz von Antibiotika Resistenzen gegen antibakterielle Wirkstoffe und machen diese wirkungslos. Es ist daher von höchstem Interesse, die der Wirkung verschiedener antimikrobieller Substanzen zu Grunde liegenden Mechanismen aufzuklären und zu verstehen. Ihre Kenntnis kann (i) dabei helfen neue, effektivere antimikrobielle Formulierungen zu entwickeln und (ii) sicherstellen, dass dem Auftreten von Resistenzen vorgebeugt werden kann.^[75]

Im Folgenden sollen die Wirkmechanismen und –orte einiger ausgewählter antibakterieller Substanzklassen kurz erläutert werden. Zum besseren Verständnis erfolgt an dieser Stelle eine Definition der wichtigsten Begriffe.

Begriffe und Definitionen^[74, 76]

Biozid ist ein allgemeiner Ausdruck für ein chemisches Agens, das Mikroorganismen inaktiviert. Biozide können an verschiedenen Orten der Zelle wirken und zeigen ein breiteres Anwendungsspektrum als **Antibiotika**. Diese sind natürlich vorkommende oder synthetische organische Substanzen, die eine spezifische intrazelluläre Wirkung zeigen und daher sehr selektiv bestimmte Bakterien inhibieren oder zerstören. Die ältere Unterteilung von natürlich vorkommenden Antibiotika und synthetisch hergestellten **Chemotherapeutika** wird heutzutage vernachlässigt. Der Begriff Chemotherapeutika wird meist nur noch im Bezug auf medikamentöse Krebstherapie verwendet.

Die Stärke und Art der antibakteriellen Wirkung von Bioziden und Antibiotika variiert. Daher unterscheidet man bakterizide, bakteriostatische und bakteriolytische Wirkung (Abbildung 11).

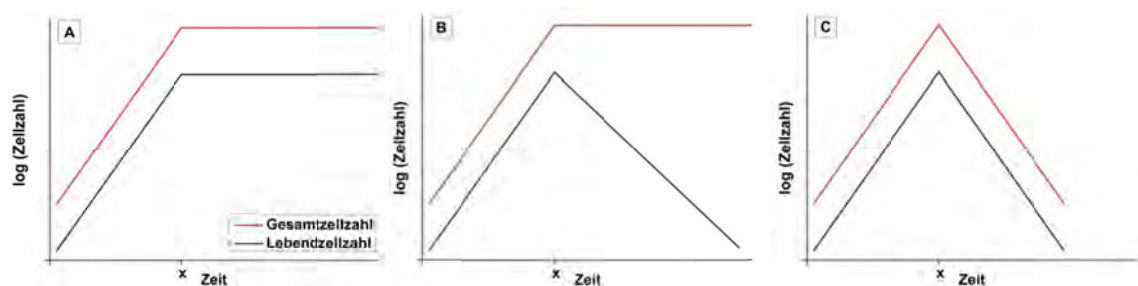


Abbildung 11: Zellzahlentwicklung durch antimikrobielle Agenzien mit (A) bakteriostatischer, (B) bakterizider und (C) bakteriolytischer Wirkung. Der Zeitpunkt x markiert die Zugabe einer wachstumsinhibitorischen Substanz zu einer exponentiell wachsenden Kultur.

Bei einer **bakteriziden** Wirkung werden die Bakterien getötet, es findet aber keine Zellzerstörung oder Lyse statt. Die Agenzien binden meist fest an ihr zelluläres Zielmolekül und können durch Verdünnung nicht entfernt werden. **Bakteriostatische** Agenzien hingegen töten die Bakterien nicht ab, sondern inhibieren ihr Wachstum, z.B. durch Hemmung der Proteinsynthese an den Ribosomen. Ist diese Bindung des bakteriostatischen Wirkstoffs an der bakteriellen Zelle sehr schwach, kann sie durch Verdünnung wieder gelöst werden, das Wachstum setzt wieder ein. Andernfalls bleiben die Bakterien in einer stationären Phase „gefangen“ und sterben letztlich durch Nährstoffmangel o.ä. Im Allgemeinen wird jedoch zusätzlich ein bakterizides Agens zugefügt um das Absterben der Zellen herbeizuführen. **Bakteriolytische** Wirkstoffe schließlich induzieren den Zelltod durch **Zelllyse**, die Zelle wird zerstört und der cytoplasmatische Inhalt freigesetzt.

Antibiotika können aufgrund ihrer selektiven Wirkung gegen spezielle Bakterien *in vivo* zur Behandlung von Infektionskrankheiten eingesetzt werden. **Antiseptika** dagegen zeigen keine Selektivität in ihrer Wirkung, sind aber untoxisch genug, um auf lebendes Gewebe aufgetragen werden zu können. Sie werden meist zum Händewaschen oder zur Behandlung oberflächlicher Wunden verwendet. **Desinfektionsmittel** werden entgegen dem allgemeinen Sprachgebrauch nur auf unbelebte Gegenstände aufgetragen.

Der Vollständigkeit halber seien an dieser Stelle noch Materialien bzw. Oberflächen mit **bakteriophoben** Eigenschaften erwähnt. Diese Materialien können aufgrund ihrer Oberflächenstruktur nicht von Bakterien „besiedelt“ werden, es findet keine Anlagerung der Zellen statt.

Die antibakterielle Wirksamkeit einer Substanz wird im Allgemeinen in so genannten **log Stufen** angegeben. Eine Reduktion der Anzahl lebender Bakterien um 90% entspricht dabei der Stufe log 1, 99% Reduktion der Stufe log 2 usw.

Wirkmechanismen und Zielorte

Obwohl Bakterien bzw. prokaryotische Zellen die „einfachste“ Struktur aller Lebewesen haben, bieten sie dennoch zahlreiche Angriffspunkte für verschiedene antibakterielle Wirkstoffe. Trotz enormer Fortschritte in der Aufklärung der Mechanismen antibakterieller Aktivität von Antibiotika, Antiseptika und Desinfektionsmitteln können viele Wirkstoffe noch nicht bzw. nicht genau eingeordnet werden.^[77-79] Noch weniger bzw. so gut wie keine Erkenntnisse gibt es zu den Wirkmechanismen gegen Pilze und Viren bzw. Prionen. Bekannt ist, dass Bakterien im Vergleich zu anderen Mikroorganismen empfindlich auf Biozide reagieren (Abbildung 12) und dass gram-positive im Vergleich zu gram-negativen wiederum noch etwas empfindlicher sind.



Abbildung 12: Klassifizierung von Mikroorganismen nach ihrer Empfindlichkeit gegen Biozide.

Diese Unterscheidung der Bakterien bezieht sich dabei hauptsächlich auf die Barriereeigenschaften der Zelloberfläche bzw. die Zellstruktur der verschiedenen Spezies. Sie basiert nicht auf unterschiedlichen Angriffsorten der Biozide an den unterschiedlichen Zellen.^[75]

Unabhängig von der Art bzw. dem Wesen der mikrobiellen Zelle ist allen antimikrobiellen Substanzen wahrscheinlich eine Reihenfolge von Prozessen in ihrer Wirkung gemein. Der Wirkstoff interagiert zunächst mit der Zelloberfläche, durchdringt diese anschließend und entfaltet schließlich am Zielort seine Wirkung. Abbildung 13 zeigt schematisch die wichtigsten Angriffs- bzw. Zielorte antimikrobieller Wirkstoffe an bzw. in der bakteriellen Zelle.

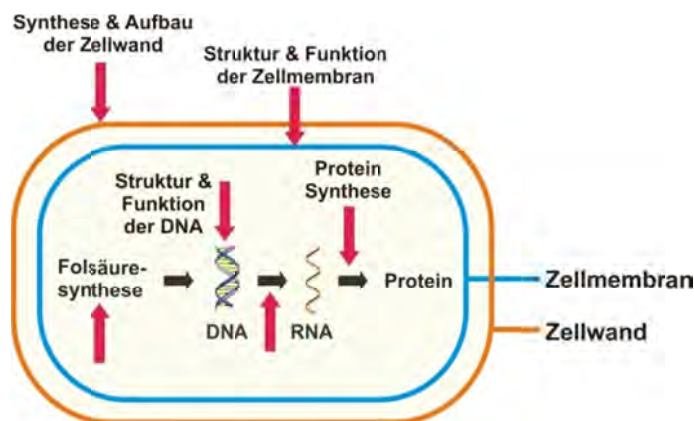


Abbildung 13: Angriffspunkte antibakterieller Wirkstoffe.

Der erste und damit wichtigste Angriffspunkt eines antibakteriellen Wirkstoffs sind die äußeren Zellkomponenten der Bakterie. Unbeachtet der Tatsache, ob der eigentliche Wirkungsort innerhalb oder außerhalb der Zelle liegt, muss der Wirkstoff doch zunächst mit der Zellwand oder der Zellmembran

interagieren und diese gegebenenfalls durchdringen. Die dabei auftretenden Änderungen der äußeren Schichten der bakteriellen Struktur können zum bakteriziden oder bakteriostatischen Effekt der Substanz beitragen. Daher sind die Struktur und die Zusammensetzung der äußeren Hülle für die Empfindlichkeit der Zelle gegen antimikrobielle Wirkstoffe besonders interessant.

Tabelle 2: Wirkungsorte und -mechanismen von Bioziden.^[75]

Ziel	Wirkort bzw. -mechanismus	Biozid
Äußere Schichten		
Zellwand	Vernetzung	Aldehyde (Glutaraldehyd)
äußere Membran*	Erhöhung der Durchlässigkeit	Guanidin (Chlorhexidin), QAV ^a , CFS ^b , Hg(II)-Salze, Phenole
Cytoplasmamembran	Erhöhung der Durchlässigkeit	org. Säuren, Alkohole, Chlorhexidin, QAV ^a
	Membranpotential, Elektronentransportkette	org. Säuren, QAV ^a , Phenole
	ATP Synthese	Chlorhexidin, Cu(II)-Salze, Ethylenoxid
	Hemmung von Enzymaktivitäten	Chlorhexidin, QAV ^a , Phenole
Cytoplasmabestandteile	Koagulation	Chlorhexidin, QAV, Glutaraldehyd, Phenole, Cu(II)-, Hg(II)-, Ag(I)-Salze
	Nukleinsäuren	org. Säuren, Ethylenoxid, Aldehyde, CFS ^b
	Ribosomen	Wasserstoffperoxid, Hg(II)-Salze
Spezielle funktionale Gruppen	Thiole	Ethylenoxid, Glutaraldehyd, Wasserstoffperoxid, CFS ^b , Iod, Metallsalze
	Amine	Ethylenoxid, Aldehyde
	Sulphydryl	Ethylenoxid, Glutaraldehyd, Wasserstoffperoxid, CFS ^b , Metallsalze
Autozide Aktivität	durch Akkumulierung freier Radikale	Wasserstoffperoxid, membranaktive Substanzen [†]

*gram-negative Bakterien

[†] Substanzen, die die Cytoplasmamembran zerstören

^a quartäre Ammoniumverbindungen

^b Chlor freisetzende Substanzen

Äußere Membran und Zellwand

Ein auffälliger Effekt der Biozidinteraktion mit der bakteriellen Zelle ist die Änderung der Hydrophobie der Zelle. Kationische Verbindungen wie Chlorhexidin oder Benzalkoniumchlorid beispielsweise können die Hydrophobie gram-negativer Bakterien ändern.^[80-83] Diese Wirkstoffe beschädigen die äußere Membran und die Zellwand gram-negativer Bakterien. Sie fördern somit ihre eigene Aufnahme und können ihren eigentlichen Wirkungsort, die Cytoplasmamembran oder auch das Zellinnere, erreichen.

Substanzen wie z.B. Glutaraldehyd können die äußere Hülle der Zelle vernetzen. Bei entsprechend hohem Grad an Vernetzung kann die Zelle essenzielle Prozesse nicht mehr durchführen, was zu einem bakteriziden Effekt führt.^[84]

Gram-negative Bakterien sind aufgrund der Struktur ihrer äußeren Hülle, d.h. ihrer zusätzlichen äußeren Membran, im Allgemeinen weniger empfindlich gegen Biozide als gram-positive (vgl. Abbildung 12). Eine Reihe von Substanzen agiert speziell gegen diese Permeabilitätsbarriere. Auch wenn diese keine starke bakterizide Aktivität zeigen, so können sie die Aktivität anderer Biozide erhöhen.^[85-87] Ein Beispiel ist EDTA, das durch Chelatisierung divalente Kationen wie Mg^{2+} , die essenziell für die Stabilisierung der starken negativen Ladung der Kern-Oligosaccharidkette des Lipopolysaccharids sind, bindet. Als Konsequenz werden bis zu 50% der LPS Moleküle freigesetzt und die unpolaren Phospholipidmoleküle der Zellmembran enthüllt.^[88, 89]

Die Zellwand besonders gram-negativer Bakterien wird von Oxidationsmitteln wie Hypochlorit oder anionischen Tensiden wie Natriumdodecylsulfat angegriffen. Diese Wirkstoffe verursachen den Zelltod durch Lyse.^[90, 91]

Cytoplasmamembran

So genannte membranaktive Wirkstoffe zeigen auf der Ebene der Zellmembran ihre antibakterielle Wirkung. Die Membran besteht hauptsächlich aus einer Phospholipiddoppelschicht als Permeabilitätsbarriere und Energiespeicher (protonenmotorische Kraft, PMK) mit eingebetteten Proteinen, meist Enzymen für Transportprozesse.^[74]

Einige antimikrobielle Wirkstoffe zielen auf die protonenmotorische Kraft, stören also die Energiespeicherung und -erzeugung (ATP-Synthese) der Zelle.^[92-94] Andere greifen in enzymatische Transport- und Syntheseprozesse ein.^[95-97] Die wichtigste membranaktive Wirkung ist jedoch die tatsächliche Zerstörung der Cytoplasmamembran. Besonders prominent sind hier die kationischen Biozide, meist Substanzen mit quartären Ammoniumfunktionen (QAV).

Obwohl sie sehr ähnliche Wirkmechanismen aufweisen, zeigen polymere gegenüber monomeren QAV erhebliche Unterschiede bei der Interaktion mit der Zellhülle.

Die äußerste Oberfläche der bakteriellen Zelle trägt generell eine negative Ladung. Diese stammt von den Phospholipidmolekülen der Zellmembran oder auch bei gram-positiven Bakterien von Teichionsäuren oder Polysaccharidelementen der Zellwand bzw. bei gram-negativen von den Lipopolysacchariden der äußeren Membran. Die Ladung wird durch divalente Kationen wie Ca^{2+} oder Mg^{2+} stabilisiert. Zunächst verdrängen QAV daher die anorganischen Kationen von ihren Positionen an der Zellwand oder den Membranen und binden durch elektrostatische Wechselwirkung stark an diese an (ähnlich wie EDTA, das aber durch Chelatisierung der Kationen).^[98] Die weitere Interaktion der QAV hängt nun von deren spezieller Natur ab, d.h. hier ob sie monomer mit einer einzelnen kationischen Gruppe oder polymer mit zahlreichen kationischen Gruppen ist.

Bei monomeren QAV kann der hydrophobe Rest nach der Assoziation des positiv geladenen quartären Stickstoffs an die Zellmembran in diese eindringen und mit den hydrophoben Resten der umgebenden Phospholipide verflechten.

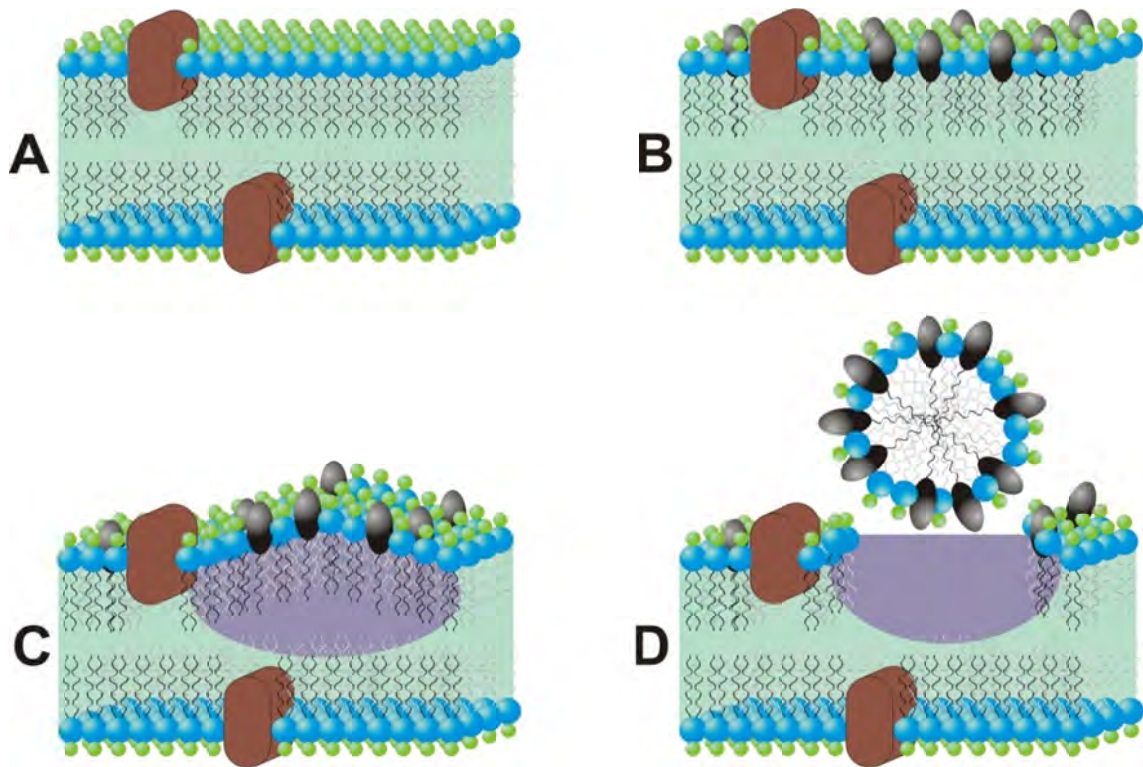


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Wirkmechanismus von QAV an Zellmembranen. Die Teilbilder (A – D) zeigen den Ablauf der Adsorption der quartären Kopfgruppen an die Phospholipide. Dies führt zu einer reduzierten Fluidität der Doppelschicht und Entstehung hydrophiler Hohlräume (Bild C) in der Membran. Die Funktion der Proteine wird gestört, letztlich kommt es zur Lyse der Zelle und der Lösung von Phospholipiden und Proteinen in QAV/Phospholipid-Mizellen (Bild D).

Bei niedrigen Konzentrationen der QAV kommt es so zu einer Erhöhung des Oberflächendrucks im betroffenen Membranstück und damit zu einer erniedrigten Fluidität und Phasenübergangstemperatur dieser. D.h., die Membran geht in einen flüssigkristallinen Zustand über und verliert so viele ihrer osmoregulatorischen und physiologischen Funktionen.^[99, 100] Das Membraninnere um die Fettsäurereste der Phospholipide verliert an Hydrophobie und die Phospholipide tendieren zu einer stabilen hexagonalen Anordnung. Bei höherer Konzentration bilden die Moleküle der QAV gemischte mizellar-tige Aggregate, die hydrophobe Membrankomponenten lösen und die Membran so zerstören.^[101]

Die Aktivität der monomeren QAV in Abhängigkeit der Länge des hydrophoben Restes kann durch eine parabolische Funktion angenähert werden. Für gram-positive Bakterien liegt das Maximum der Aktivität bei Kettenlängen von $n = 12-14$, während es für gram-negative bei $n = 14-16$ liegt. QAV mit Kettenlängen von $n < 4$ bzw. $n > 18$ zeigen praktisch keine Aktivität.^[10, 11]

Die mehrfach positiv geladenen Moleküle polymerer QAV, z.B. eines Polyguanidins (Abbildung 15), binden stärker als monomere an die Zellmembran, respektive die äußere Membran oder die Zellwand.

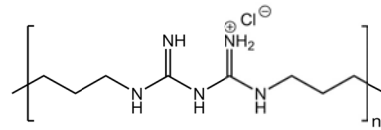


Abbildung 15: Vereinfachte Struktur des Polyhexamethylenbiguanidins PHMB.

Jede quartäre Ammoniumfunktion kann ein membranstabilisierendes Kation verdrängen.^[102-104] Das Polymerrückgrat zwischen den quartären Ammoniumfunktionen ist im Allgemeinen nicht flexibel genug um zwischen die hydrophoben Phospholipidreste im Inneren der Membran gefaltet zu werden. Stattdessen verbrückt das Polymerrückgrat die Assoziat der Ammoniumfunktionen mit den Phospholipiden (vgl. Abbildung 16).^[103]

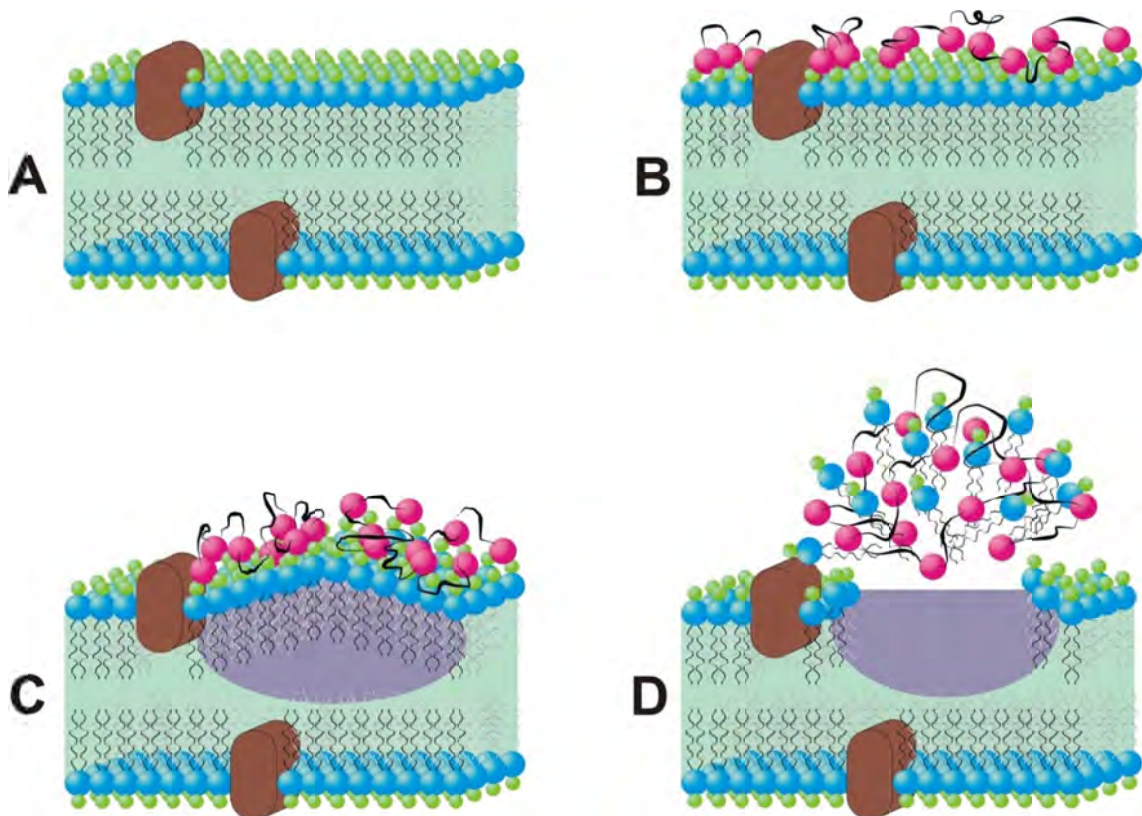


Abbildung 16: Schematische Repräsentation des Wirkmechanismus von Polyhexamethylenbiguanidin PHMB an der Cytoplasmamembran.^[98] An die Zellmembran (A) wird das Polymer durch Assoziation der quartären Kopfgruppen an die Phosphatgruppen der Phospholipide (B) adsorbiert. Dies führt zu einem Verlust der Fluidität der Membran, der Entstehung hydrophiler Hohlräume (C) und schließlich dem Auflösen der Membran (D).

Im Fall von Polyhexamethylenbiguanidin (PHMB) ist eine direkte Verbrückung zweier benachbarter Phospholipidkopfgruppen möglich, da der Abstand der positiven Gruppen des PHMB dem der Phospholipide sehr ähnlich ist.^[105-107] Längere oder kürzere Ketten reduzieren die Aktivität der polymeren QAV. Unabhängig von der Brückenlänge findet die Interaktion der positiv geladenen Gruppen mit den negativen Phospholipidköpfen vermehrt an Stellen erhöhter bzw. maximaler Ladungsdichte an der Membran statt.^[108, 109] Solche Stellen sind vor allem dort zu finden, wo Proteine in die Membran integriert sind. Durch die Änderung der Struktur der umgebenden Phospholipidschicht verlieren die Proteine ihre Funktionalität, d.h. Verlust von Transport-, Biosynthese- und katabolischer Aktivität. Die Verbrückung einer Gruppe von Phospholipidmolekülen führt zu einer Absonderung dieser aus der normalen Membranstruktur in Domänen aus einzelnen Phospholipiden, die sich in der bevorzugten hexagonalen Struktur anordnen.^[107] Die Membran fragmentiert in fluide und flüssigkristalline Bereiche. Dies führt wie auch bei monomeren QAV zunächst zum Entweichen kleinerer Ionen wie K^+ aus dem Cytoplasma und später zum Austritt allen intrazellulären Materials, d.h. zur Zelllyse.^[110]

Cytoplasma

Weitaus spezifischer als die Prozesse an und in der Zellhülle sind Wechselwirkungen und Wirkmechanismen antibakterieller Substanzen innerhalb der Zelle. Quinacrin, ein Malariamedikament, kann z.B. in *E. coli* die DNA-Synthese blockieren sowie die RNA- und Proteinsynthese stark hemmen.^[111] In *B. cereus* hingegen wird selektiv nur die RNA-Synthese blockiert.^[112] Andere Substanzen, z.B. Makrolidantibiotika, binden an die Ribosomen und verhindern so die Übersetzung von Messenger-RNA in Proteinketten.

Neben diesen speziellen Wirkmechanismen treten auch andere allgemeinere Wirkungen antibakterieller Substanzen innerhalb des Cytoplasmas auf. Kationische Verbindungen, wie QAV, führen zu einer Koagulation des Cytoplasmas.^[113-118] Aggressive Alkylierungsmittel wie Ethylenoxid reagieren mehr oder weniger unspezifisch mit den meisten funktionellen Gruppen der Proteine, DNA oder RNA.^[119-121]

Die Spezialisierung antibakterieller Substanzen auf eine ganz bestimmte funktionelle Gruppe eines ganz bestimmten Enzyms kann dazu führen, dass die anvisierten Bakterien durch eine Mutation dieses Enzyms schnell Resistenzen gegen diese Substanz ausbilden können. Bereits seit den frühen 60er

Jahren des 20. Jahrhunderts treten immer häufiger Probleme in der Behandlung von Infektionskrankheiten durch die Ausbildung und Verbreitung von Resistenzen der Bakterien gegen Antibiotika auf.^[122, 123] Ursache der Resistenzbildung ist vermutlich die weit verbreitete geradezu übertriebene Anwendung und Verschreibung von Antibiotika in der klinischen Medizin und der Viehzucht.^[124-128] Durch bessere Kontrolle des Einsatzes und des Designs neuer Antibiotika soll die Resistenzbildung in Zukunft bekämpft werden.

4.5 Antibakterielle Polymere

Es gibt vielfältige Möglichkeiten Polymere mit antibakteriellen Eigenschaften auszurüsten, da grundsätzlich fast jeder antibakterielle Wirkstoff in irgendeiner Weise in jedes Polymer eingebracht werden kann. Die häufigste Methode ist hier der Zusatz der antibakteriellen Substanz als Additiv während des Verarbeitungsprozess des Polymers zur gewünschten Form.

4.5.1 Silber

Die derzeitige Standardmethode ist der Zusatz von Silber, besonders in Form von Nanopartikeln mit oder ohne Funktionalisierung, oder Silbersalzen. Die antibakterielle Wirkung von Silber und seinen Salzen ist bereits seit der Antike bekannt. Es finden sich zahlreiche Anwendungsbeispiele, vor allem für Anwendungen in der Wundpflege.^[129-132] Trotz all dieser bestehenden Möglichkeiten finden sich in der aktuellen Literatur noch immer unvermindert viele Neu- und Weiterentwicklungen. Sedlarik et al. konnten eine gute antibakterielle Aktivität von präparativ extrem einfach zugänglichen Filmen, hergestellt aus einer wässrigen Lösung von 10 Gew% Polyvinylalkohol mit Zusatz von Silbernitrat in Konzentrationen von 1 – 10 Gew% bei verschiedenen Temperaturen, zeigen.^[133, 134] Abbildung 17 zeigt die während des Temperns der Filme ausgebildeten Silbernanopartikel (AgNP).

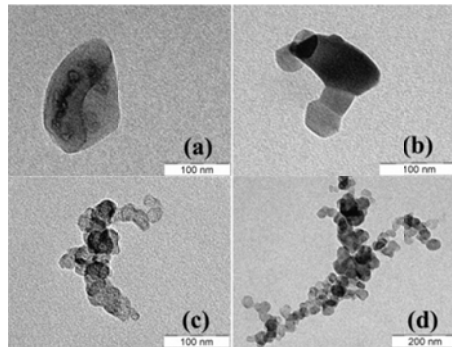


Abbildung 17: TEM-Aufnahme verschiedener Morphologien der erhaltenen Silbernanopartikel, (a) einzelne Partikel, (b) Partikelcluster sowie (c + d) Agglomerate der Partikel, in der PVA-Matrix.^[133]

Je höher die Temperatur während der Filmbildung, desto leichter konnten die Filme in Wasser (an)gelöst werden, da mit steigender Verarbeitungstemperatur die Organisation der Polymerketten in reguläre Strukturen sinkt. Die antibakterielle Aktivität der Filme beruht dabei auf Freisetzung von Ag^+ Ionen während der Auflösung der Proben.

Im Gegensatz zu dieser *in situ* Bildung der Silberpartikel können auch zuvor hergestellte Dispersionen von Silbernanopartikeln z.B. mit einer wässrigen Lösung aus Polyvinylalkohol und Montmorillonit vermischt werden. Park et al. verarbeiteten derartige Mischungen durch Elektrosponnen zu silberhaltigen Nanofasern.^[135] Wie in Abbildung 18 zu sehen, sind die Silberpartikel dabei gleichmäßig über die Faser verteilt. Auch für diese Verarbeitungsmethode konnte eine gute antibakterielle Aktivität durch Freisetzung von Ag^+ Ionen nachgewiesen werden.

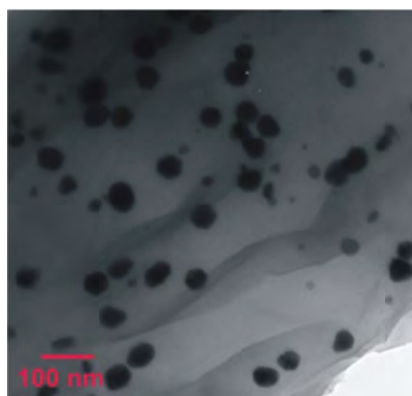


Abbildung 18: TEM-Aufnahme der Silberpartikel in der PVA-Faser.^[135]

Jeong et al. konnten ähnliche, sehr gute Ergebnisse durch ein so genanntes „dip-pad-dry Finish“ eines Polyethylen/Polypropylenmikrofaservlieses mit einer zuvor hergestellten AgNP-Dispersion erzielen.^[136]

Die Beschichtung von Polyurethanschäumen mit Dispersionen von AgNP zur Herstellung antibakterieller Wasserfilter wurde erst in den letzten Jahren von verschiedenen Gruppen publiziert.^[137, 138] Jain et al. erhielten beschichtete Schäume (Abbildung 19), die bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 0,5 L/min bis zu 10^5 KBE/mL abtöten konnten.^[138] Die Partikel konnten auch bei mehrmaligen Waschzyklen (4 - 7 mal, je 20 min) nicht aus dem Schaum ausgewaschen werden.

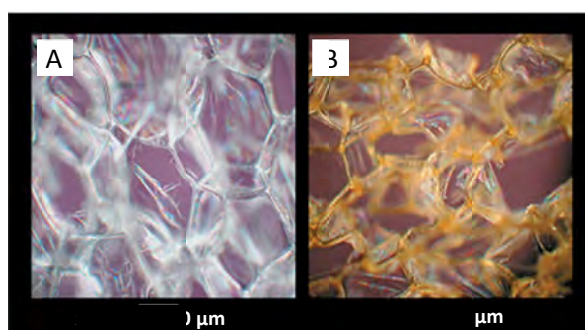


Abbildung 19: Polyurethanschaum (A) mit Silbernanopartikelbeschichtung (B).^[138]

Neuartige Polymernetzwerke auf Basis von vinylisch vernetztem Polyurethan mit sehr guten antibakteriellen Eigenschaften durch Einlagerung und *in situ* Darstellung von AgNP wurden von Thatiparti et al. für die Verwendung als Wundauflagen entwickelt (Abbildung 20).^[139]

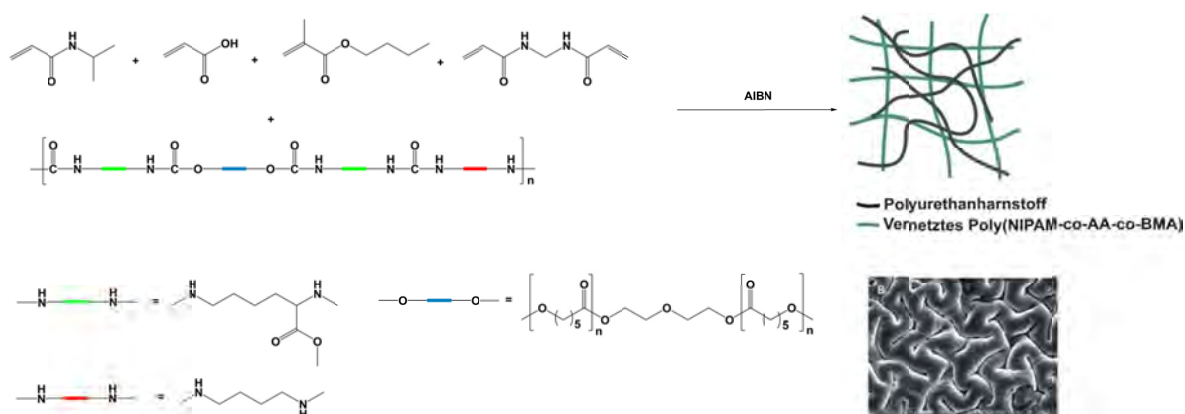


Abbildung 20: Polymernetzwerke aus vinylisch vernetztem Polyurethan für silberhaltige Wundauflagen.^[139]

Der vorherige Abschnitt zeigt, dass auf zahlreiche mehr oder weniger synthetisch aufwendige Art und Weise der „Einbau“ von Silbernanopartikeln in verschiedenste Polymerarchitekturen möglich ist.

Auch wenn die AgNP zum Teil nicht durch Auswaschen aus dem Polymer entfernt werden können, beruht die antibakterielle Aktivität der Materialien auf der Freisetzung von Ag^+ oder Ag. Die Materialien eignen sich damit nur bedingt für eine langfristige oder gar permanente Anwendung. Insbesondere für Anwendungen im Textilbereich, die eine exzellente Waschbeständigkeit zwingend voraussetzt, sind Substanzen oder Materialien mit freisetzbaren antibakteriellen Wirkstoffen kaum tauglich.

Neben dem Zusatz von Silber(salzen) bzw. Silbernanopartikeln gibt es noch sehr viele andere Varianten. Allein sie alle kurz zusammenzufassen, würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Daher sei an dieser Stelle nur aufzählend die Inkorporation von Zink-^[140] oder Titanoxiden^[141, 142], Antibiotika wie Rifampin^[143], Cefamandolnafat^[143, 144] oder Tetracylinhydrochlorid^[145], pflanzlichen Arzneimitteln wie Shikonin^[146], den Biozid (hier H_2O_2 bzw. Iod/Brom) produzierenden Enzymen Glukoseoxidase und Meerrettich Peroxidase^[147] und Cl^+ freisetzenden Substanzen wie *N*-Chloralkoxy-*s*-triazine^[148] erwähnt.

4.5.2 Chitosan

Eine ebenfalls in den letzten Jahren häufig angewendete Methode der Ausrüstung von nicht inhärent antimikrobiellen Polymeren mit eben solchen Eigenschaften ist die Funktionalisierung dieser Polymere mit Chitosan.

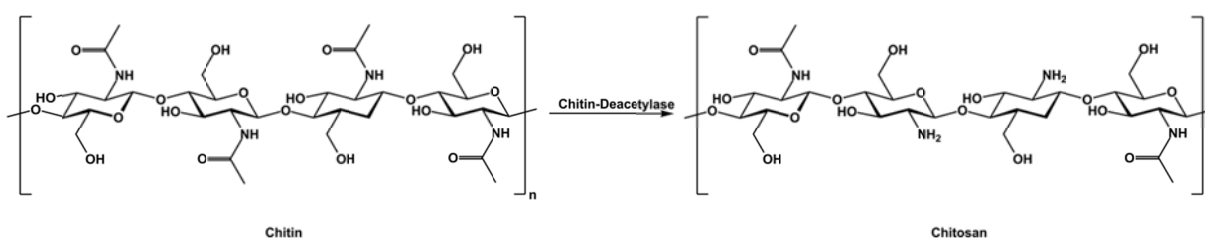


Abbildung 21: Enzymatische Herstellung von Chitosan aus Chitin.

Dieses so genannte Biopolymer wird aus Chitin (vor allem aus der Schale von Garnelen) durch enzymatische oder alkalische Deacetylierung gewonnen (Abbildung 21). Durch die reaktiven Amino- und Hydroxyfunktionen kann es an verschiedenste Polymere (kovalent) gebunden werden. Seine inhärente antimikrobielle Aktivität beruht darauf, dass die durch Deacetylierung entstandenen freien Aminogruppen in neutraler Lösung protoniert vorliegen, Chitosan also ein Polykation bildet.^[149]

Wie schon für die Funktionalisierung mit Silber gezeigt, können auch bei der Modifizierung von Polymeren mit Chitosan unterschiedliche, synthetisch leicht aber auch schwerer zugängliche Methoden angewendet werden. Eine sehr einfache Methode ist das Blenden von Chitosan z.B. mit Gelatine, wie in den Chitoskin® Wundauflagen der Firma Sangui BioTech GmbH.^[149] Diese Wundauflagen zeigen im Vergleich zu silberhaltigen Varianten eine geringere antibakterielle Aktivität in einfachen *in vitro* Systemen. In proteinhaltigen *in vitro* Systemen, die die Verhältnisse von tatsächlichen Wunden besser simulieren, zeigen die silberhaltigen Wundauflagen aufgrund von Interaktionen mit den Proteinen keinerlei antibakterielle Aktivität mehr, während Chitoskin®-Auflagen unvermindert wirken können.

El-Sayed et al. verwendeten Chitosan zur Kettenverlängerung in der Polyurethansynthese.^[150] Das erhaltene Polyurethan sowie reines Chitosan wurden für ein so genanntes „pad-cure Finish“ von Acrylgewebe verwendet. Beide Methoden lieferten Gewebe mit guter antibakterieller Aktivität. Die mit Chitosan/PU behandelten zeigten jedoch im Vergleich zu den nur mit Chitosan behandelten Geweben auch nach 15 Waschzyklen noch eine unverminderte Aktivität.

Zur Herstellung thermosensitiver Membranen für Wundauflagen nutzten Yang et al. Pffropfcopolymere aus Polyurethan und Poly-*N*-isopropylacrylamid (PNIPAAm), an die Chitosan nachträglich kovalent gebunden wurde.^[151] Die Membranen zeigten eine gute antibakterielle Aktivität. Durch die Ausnutzung des thermosensitiven Verhaltens des PNIPAAm können sie leicht von der Haut entfernt werden.

4.5.3 Hydantoine

Um eine gleichbleibend aktive, inhärente antibakterielle Eigenschaft von Polymeren zu erzielen, bietet sich beispielsweise der Einbau von so genannten Hydantoingruppen an. Diese können durch milde Halogenierungsmittel in *N*-halogenierte Derivate umgewandelt werden.

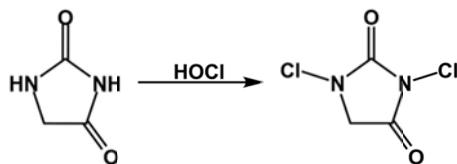


Abbildung 22: Reaktion von Hydantoin mit Hypochlorit.

Die erhaltene Bindung zwischen Stickstoff und z.B. Chlor ist jedoch wenig stabil, sodass aus diesen Verbindungen sehr leicht Cl^+ Ionen freigesetzt werden können (Abbildung 23). Diese Kationen wirken wie viele andere, z.B. Silberionen, antibakteriell.

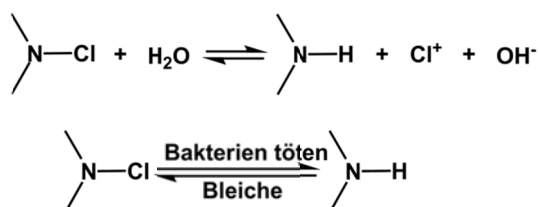


Abbildung 23: Reaktionen von *N*-halogenierten Substanzen.

Badrossamay et al. entwickelten eine Methode eine Pfropfcopolymerisation von verschiedenen vinylischen Hydantoin- und anderen *N*-halogenierbaren Monomeren auf Polypropylen (PP) in einem Reaktivextrusionsprozess durchzuführen.^[152] Dabei wird PP mit Peroxid und den aufzupfropfenden Monomeren oberhalb der Schmelztemperatur von PP gemischt. Der Peroxidinitiator zerfällt in Radikale, die unter diesen Bedingungen dazu tendieren Wasserstoff am PP-Rückgrat zu abstrahieren statt die vinylischen Monomere zu initiieren. Die gebildeten PP-Radikale reagieren nun mit den Monomeren zu Pfropfcopolymeren (Abbildung 24).

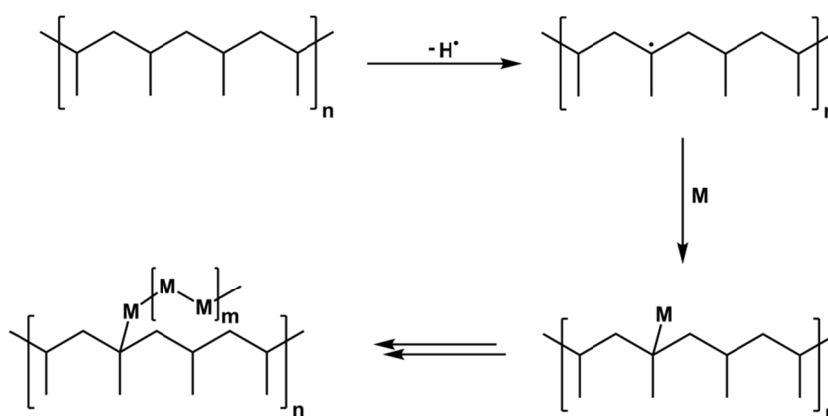


Abbildung 24: Initiation von Polypropylen mit Peroxiden für Pfropfcopolymerisation.^[152]

Nachträglich wurden die erhaltenen Materialien mit Hilfe von Chlorbleiche aktiviert. Die Untersuchung der antibakteriellen Aktivität zeigte eine starke Wirkung der Materialien, die durch erneute Chlorierung regeneriert werden konnte.

Tan et al. entwickelten durch Pfropfen von 2,2,5,5-Tetramethylimidazolidin-4-on (TMIO) auf Polyurethan mikroporöse Membranen mit regenerierbaren antibakteriellen Eigenschaften.^[153] Dazu

wurden die mikroporösen Polyurethanmembranen zunächst durch Allophanatbildung mit Hexamethylendi-isocyanat aktiviert und anschließend mit TMIO funktionalisiert und mit Hypochloritlösung chloriert (Abbildung 25).

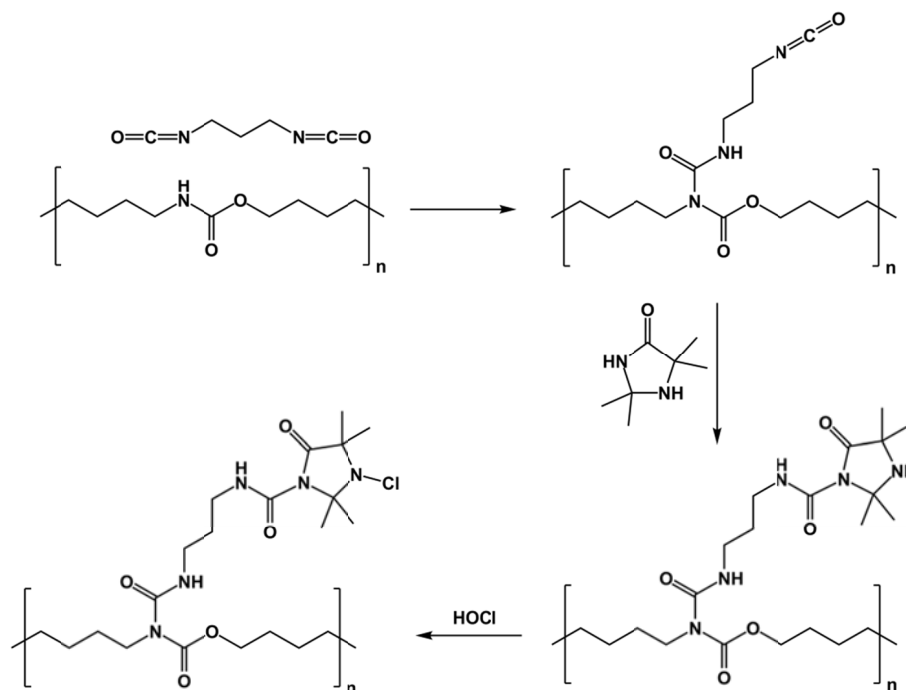


Abbildung 25: Funktionalisierung von Polyurethan mit Hydantoinderivat.^[153]

Die Chlorierung erfolgte sowohl an den N-H-Funktionen der Imidazolidinringe als auch zumindest teilweise an den übrigen Urethan- und Allophanatfunktionen des Polymerrückgrats. Die funktionalisierten Membranen zeigten eine unvermindert gute Wasserdampfdurchlässigkeit trotz leichter Reduzierung der Porosität. Die antibakteriellen Untersuchungen ergaben eine Reduktion von *E. coli* Bakterien um 100% innerhalb von 2 h. Die mechanischen Eigenschaften der mikroporösen Membranen verschlechterten sich jedoch durch chlorinduzierte Abbaureaktionen, so dass eine Anwendung mit hohen Ansprüchen an mechanische Stabilität nicht möglich ist.

Der Einbau von *N*-halogenierten Hydantoinen bietet den Vorteil, dass eine inhärente antibakterielle Aktivität des Materials erreicht wird, aber trotzdem der wirkungsvolle Freisetzungsmechanismus der Cl^+ Ionen die antibakterielle Aktivität ausmacht. Die freigesetzten Chlorionen können durch erneutes Behandeln des Materials mit Chlorierungsreagenzien wieder regeneriert werden. Darin liegt allerdings auch der Nachteil dieser Methode, denn die Behandlung des Materials mit den zwar milden aber dennoch sehr aggressiven Reagenzien ist keinesfalls für alle Anwendungen möglich. Gerade im Bereich von Textilien für bunte Kleidung könnte es zu Problemen kommen.

4.5.4 Kationische Polymere

Aus der Literatur ist bekannt, dass Polymere mit kationischen Gruppen an Heteroatomen in der Seiten- oder Hauptkette gegenüber den korrespondierenden niedermolekularen kationischen Verbindungen eine bessere antibakterielle Wirksamkeit bei geringerer Toxizität, eine erhöhte Selektivität sowie eine längere Lebensdauer aufweisen.^[154-157] Außerdem sind sie nicht flüchtig, chemisch stabil und können die menschliche Haut nicht durchdringen.^[158]

Die antibakterielle Aktivität kationischer Polymere beruht auf einer Reihe verschiedener Faktoren: Ladungsdichte, Molekulargewicht, Länge der Alkylkette und Kontaktzeit.

Aufgrund ihrer erhöhten Ladungsdichte werden kationische Polymere im Vergleich zu niedermolekularen Kationen bei der Adsorption an der Zelloberfläche bevorzugt.^[159] Dies führt zu mehr bzw. größeren Zerstörungen der Zellmembran und damit schneller zum Zelltod.

Eine Erhöhung des Molekulargewichts vom Monomer zum Polymer geht generell mit einer Erhöhung der antibakteriellen Aktivität einher. Bei Polymeren dagegen führt eine weitere Erhöhung nur bis zu einem gewissen Grad zu einer weiteren Verbesserung.^[154] Durch die Erhöhung wird zunächst die Ladungsdichte eines einzelnen Knäuels erhöht und damit, wie bereits erwähnt, die Wirksamkeit erhöht. Allerdings existiert für die Steigerung der Wirksamkeit eine obere Grenze, denn mit steigendem Molekulargewicht sinkt die Effizienz der Diffusion des Polymers durch die Zellwand.

Ein wichtiger, aber kontrovers diskutierter Faktor ist der Einfluss des Alkylrestes, der am kationischen Heteroatomzentrum eingeführt wurde. Allgemein gilt, dass die antibakterielle Aktivität mit steigender Länge des Alkylrestes zunimmt.^[160, 161] Die maximale Aktivität gegen gram-positive Bakterien liegt dabei bei Kettenlängen von $n = 14 - 18$.^[162] Auf der anderen Seite konnten Klivanov et al. zeigen, dass Polykationen auf einer Glasoberfläche die höchste Wirksamkeit sowohl gegen gram-positive als auch gram-negative bei kurzen Alkylketten aufweisen.^[7]

Eine längere Kontaktzeit des Polykations mit den Bakterien sollte auf den ersten Blick eine Erhöhung seiner Wirksamkeit hervorrufen. Auf der anderen Seite werden mit der Zeit jedoch immer mehr tote Bakterien am und um das Polykation akkumuliert, sodass seine Effizienz sinken sollte. Nurdin et al. konnten beweisen, dass nur eine sehr hohe Konzentration toter Bakterien die Wirksamkeit des antibakteriellen Polymers negativ beeinflusst.^[163, 164] Außerdem kann durch einfaches Waschen die Oberfläche des Polymers von toten Bakterien befreit werden und somit die Wirkeffizienz regeneriert werden.^[7]

Wie bereits in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, beruht der Wirkmechanismus von niedermolekularen als auch polymeren Kationen auf verschiedenen Prozessen:

1. Adsorption an der Zelloberfläche
2. Diffusion durch die Zellwand (dabei ggf. bereits Zerstörungen)
3. Bindung an die Cytoplasmamembran
4. Zerstörung der Cytoplasmamembran
5. Freisetzung von Cytoplasmabestandteilen wie K^+ Ionen, DNA, RNA (Lyse)
6. Zelltod

Da polymere Kationen eine weit höhere Ladungsdichte aufweisen als monomere, sollten sowohl Adsorption an die Oberfläche als auch Bindung an die Membran stärker sein. Außerdem bedeutet die hohe Ladungsdichte eine hohe Konzentration der Kationen, sodass auch eine stärkere Zerstörung der Zellmembran zu erwarten ist.^[165] Auf der anderen Seite wird der Diffusionsprozess besonders bei gram-positiven Bakterien durch die Zellwand bzw. die dicke, starre Peptidoglykanschicht aufgrund des hohen Molekulargewichts eines polymeren Kations behindert.^[166] Das bedeutet, die Gesamtaktivität des kationischen Polymers wird durch das Zusammenspiel seines Molekulargewichts und seiner Ladungsdichte bestimmt.^[158]

Vinylische Polymere

Eine der am häufigsten angewendeten Methoden inhärent antibakterielle Polymere herzustellen ist der Einbau von tertiären Aminfunktionen in vinylische Monomere, die nach der Polymerisation durch Alkylierungsmittel quaternisiert werden können. Alternativ können die vinylischen Monomere auch vor der Polymerisation bereits quaternisiert werden. Eine dritte Variante ist die Herstellung eines vinylischen Polymers mit elektrophiler Position, an der eine nukleophile Substitution durch ein niedermolekulares tertiäres Amin durchgeführt wird.

Nigmatullin et al. konnten durch die Umsetzung von Poly(4-vinylbenzylchlorid) mit tertiären Aminen (Abbildung 26) antibakterielle Polymere synthetisieren, aus denen mit Hilfe von Montmorillonit ein nicht freisetzbarer antibakterieller Zusatz für Polyamid Nanokompositmaterialien hergestellt werden konnte.^[167]

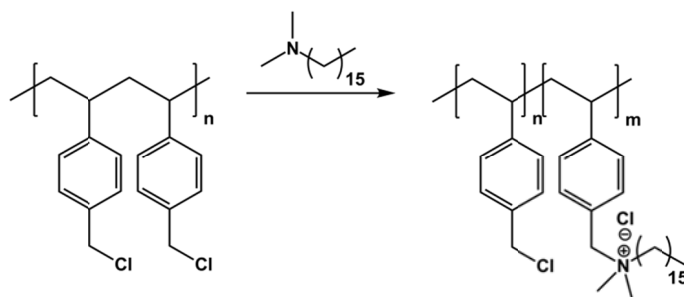


Abbildung 26: Einführung quartärer Ammoniumfunktionen in Poly(4-vinylbenzylchlorid).^[167]

Eine ähnliche Strategie verfolgten Dizman et al.^[168, 169] Ein zunächst synthetisiertes Acrylatpolymer wurde nachträglich durch Reaktion mit verschiedenen tertiären Aminen quaternisiert (Abbildung 27) und die erhaltenen wasserlöslichen Polymere auf ihre antibakterielle Aktivität in Lösung untersucht.

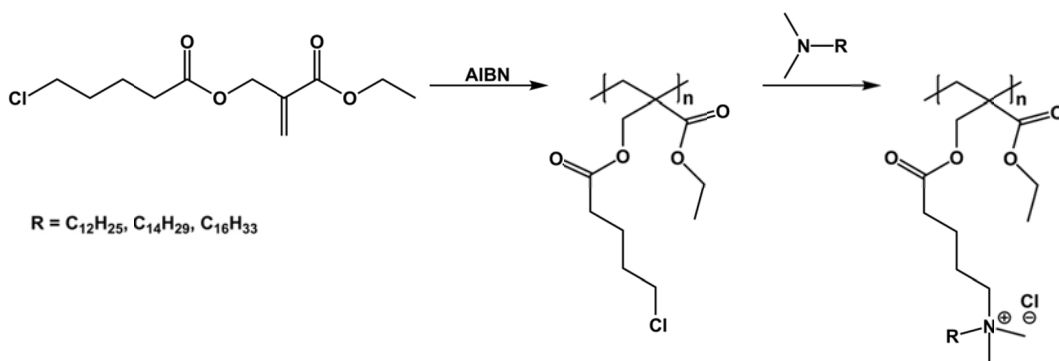


Abbildung 27: Quaternisierung eines Acrylatpolymers.^[168]

Sie zeigten alle eine gute Wirksamkeit, obwohl durch die Zugabe von Nährmedium das Polymer teilweise ausfiel. Allerdings wurde die Aktivität der Polymere mit steigender Alkylkettenlänge gegen die gram-positiven *S. aureus* stärker, während sie sich gegen die gram-negativen *E. coli* verschlechterte. Die Ursache der unterschiedlichen Aktivität der Polymere konnte bisher nicht aufgeklärt werden.

Ayfer et al. synthetisierten eine Reihe neuartiger quartärer Acrylat- und (Meth-)Acrylamidmonomere (Abbildung 28) für die Homopolymerisation sowie die Copolymerisation mit Hydroxyethylmethacrylat.^[170] Bei der Copolymerisation wurden vernetzte Polymere erhalten.

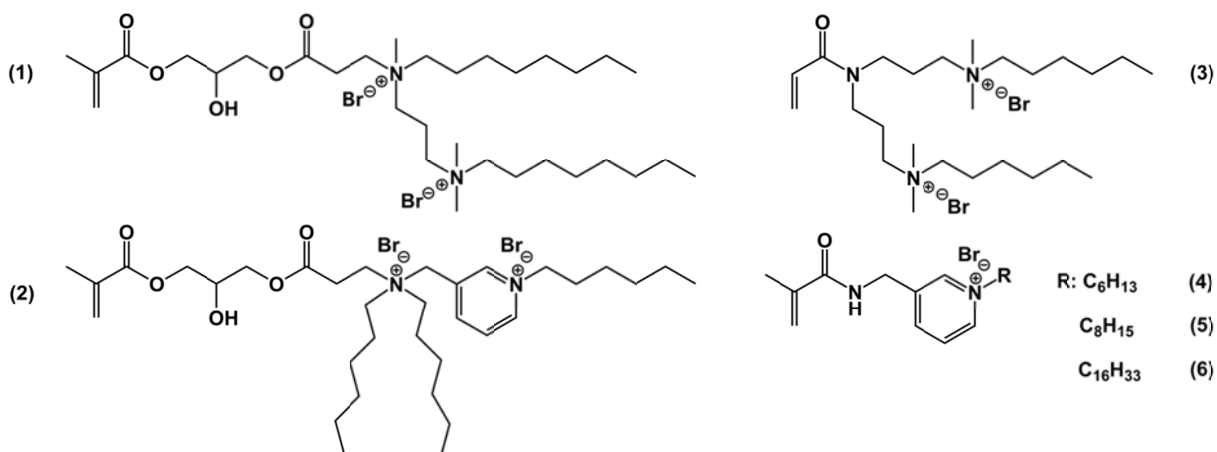


Abbildung 28: Neuartige quartäre Acrylat- und Acrylamidmonomere.

Die antibakterielle Aktivität der Monomere zeigte, dass diese für **(4) – (6)** mit steigender Alkylkettenlänge steigt. **(6)** und **(2)** wiesen die stärkste antibakterielle Aktivität auf. Bei den wasserunlöslichen Homopolymeren sowie den vernetzten Copolymeren zeigten lediglich die von **(2)** und **(6)**, sowie in geringerem Maße auch die Polymere von **(5)**, eine antibakterielle Aktivität.

Durch Copolymerisation von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) (90%) mit dem zuvor synthetisierten *N*-(3-Methylenpyridin)acrylamid (NMPAAm) (10%) und anschließende Quaternisierung der Pyridinfunktion mit verschiedenen Alkylbromiden (Abbildung 29) konnten wasserlösliche, thermoresponsive Polymere mit sehr guter antibakterieller Aktivität hergestellt werden.^[171] Die LCST der erhaltenen Polymere war für die quaternisierten höher als für das Basispolymer, mit steigender Länge der Alkylkette sank sie jedoch von 42 °C für die C₁₂-Kette auf 25 °C für C₁₆-Kette fast auf den ursprünglichen Wert von 23 °C ab. Das 90/10-Copolymer mit der C₁₄-Kette zeigte die beste antibakterielle Aktivität. Sowohl mit C₁₂- als auch mit C₁₆-Kette zeigen die 90/10 Copolymere eine schlechtere antibakterielle Aktivität. Zu erwähnen bleibt, dass sowohl die wasserunlöslichen Homopolymere als auch die Copolymere mit höherem Anteil von NMPAAm keinerlei antibakterielle Aktivität zeigten.

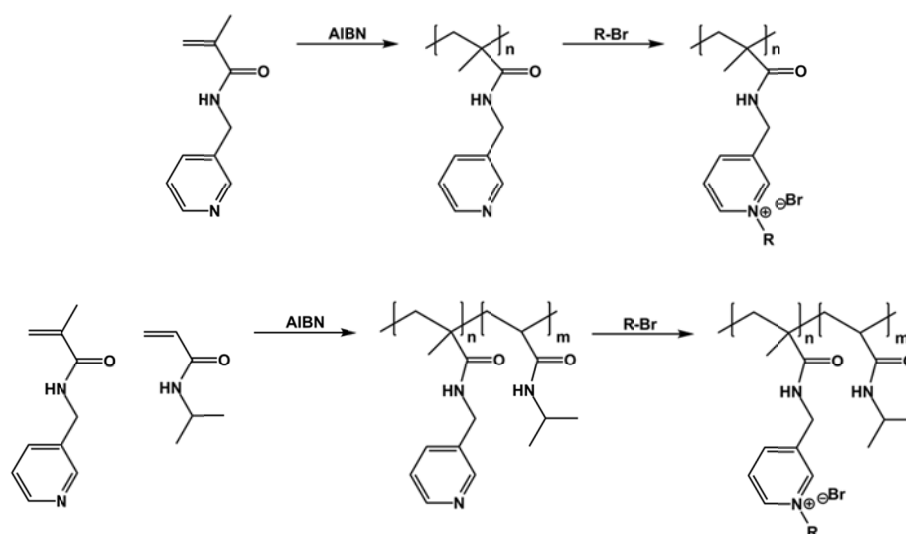


Abbildung 29: Thermoresponsive, antibakterielle Polymere auf Acrylamidbasis.

Polyurethane

Ähnlich wie vinylische Polymere werden auch Polyurethane durch Einsatz von Monomeren, die tertiäre Aminfunktionen enthalten und Quaternisierung dieser mit Alkylierungsreagenzien nach der Polymerisation mit antibakteriellen Eigenschaften ausgerüstet. In den meisten Fällen trägt dabei die niedermolekulare Diolkomponente, d.h. der Kettenverlängerer, die tertiäre Aminfunktion. Häufig wird Polytetrahydrofuran als Diol für die Präpolymersynthese eingesetzt.

Grapski et al. stellten Polyurethane mit verschiedenen Anteilen von *N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)isonicotinamid (BIN) als Kettenverlängerer her (Abbildung 30).^[172] Durch Alkylierung mit verschiedenen, zum Teil fluorierten Alkyljodiden (Oktyljodid C₈, Oktadecyljodid C₁₈, Heptadecafluorodecyljodid C_F) konnte diese fast vollständig quaternisiert werden. Dennoch zeigten nur C₁₈ bzw. C_F quaternisierte Derivate gegen die gram-positiven *S. aureus* eine gute antibakterielle Aktivität. Bei gram-negativen konnte sogar nur für das C₁₈ Derivat überhaupt eine Aktivität festgestellt werden.

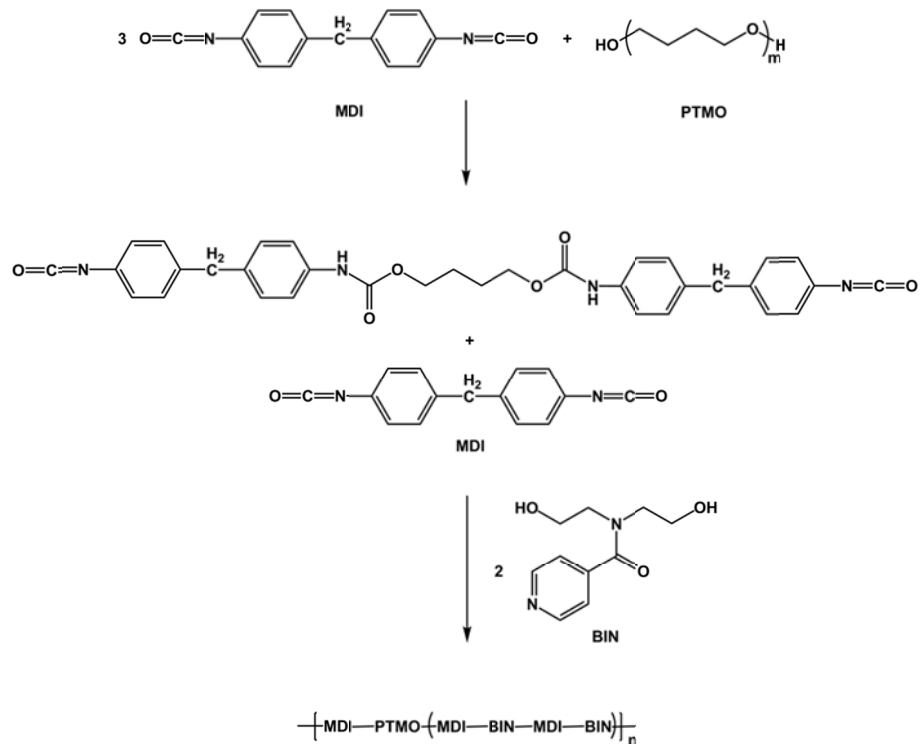


Abbildung 30: Kationische Polyurethane mit *N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)isonicotinamid (BIN).

Auch in der Polyurethanherstellung wurden in den letzten Jahren diverse Methoden entwickelt, um die Synthese auf der Basis erneuerbarer Rohstoffe zu ermöglichen. Lu et al. beschreiben die Synthese von Dispersionen kationischer Polyurethane auf Basis von Pflanzenölen.^[173] Die aus den Ölen gewonnenen Polyole (Abbildung 31) wurden mit Methylen-diphenyldiisocyanat (MDI) und Diethanol-*N*-methylamin (DEMA) zu teilweise vernetzten Polyurethanen umgesetzt und diese anschließend durch Säurezusatz quaternisiert.

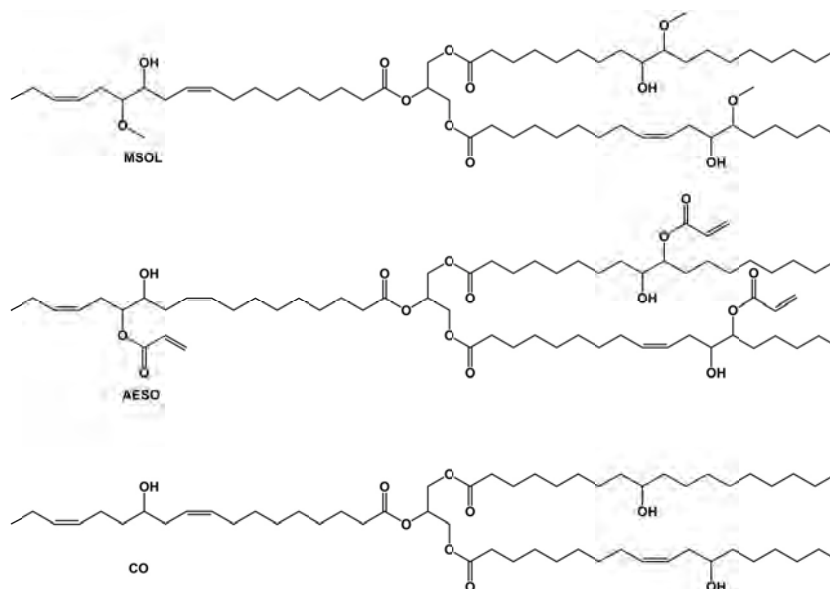


Abbildung 31: Strukturen von pflanzenölbasierten Polyolen.

Aus der Lösung der Polyurethane in Methylethylketon wurde mit Hilfe der so genannten „solvent-displacement“ Methode eine wässrige Dispersion hergestellt. Dazu wurde Wasser unter schnellem Rühren in die Lösung getropft und das organische Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Die erhaltenen transparenten bis bläulich oder weißlich schimmernden Dispersionen enthielten Partikel von 25 – 70 nm Größe. Die antibakterielle Aktivität dieser neuartigen Polyurethane wurde jedoch bisher noch nicht untersucht.

Kébir et al. beschreiben die Synthese von kationischen Polyurethanen aus dem Isocyanurat von Iso-phorondiisocyanat und verschiedenen telechelen Naturkautschukderivaten (Abbildung 32).^[174]

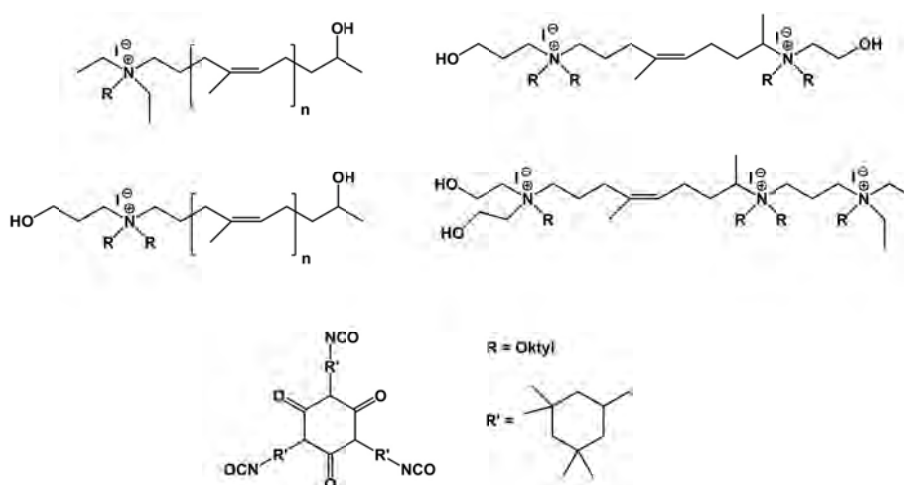


Abbildung 32: Telechele Naturkautschukderivate.

Diese bieten zum einen den Vorteil, dass sie zu einem großen Teil aus einem erneuerbaren Rohstoff hergestellt werden können. Zum anderen kann durch die im Polymer vorhandenen Doppelbindungen eine weitere Funktionalisierung erfolgen.

In den letzten 10 Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen zur Verarbeitung von Polyurethanen im Allgemeinen durch Elektrosponnen durchgeführt.^[175-179] Einige davon beziehen sich speziell auf das Elektrosponnen von kationischen Polyurethanen. Jeong et al. beschreiben die Synthese eines kationischen Polyurethans aus MDI, Butandiol, Polytetrahydrofuran und Diethanol-*N*-methylamin mit Methyljodid als Alkylierungsmittel.^[180] Das fertige quaternisierte Polyurethan wurde anschließend elektrogenesponnen. Yao et al. hingegen konnten ein bereits elektrogenesponnenes kommerzielles Polyurethan nach Plasmaaktivierung mit 4-Vinylpyridin pfropfcopolymerisieren und anschließend mit Hexylbromid quaternisieren.^[181] Beide Materialien wurden aus stark polaren, organischen Lösungsmitteln gesponnen und zeigen eine gute antibakterielle Aktivität.

Meng et al. konnten zeigen, dass kationische Gruppen nicht nur die antibakterielle Aktivität von Polyurethanen sicherstellen können.^[182] So genannte „Shape Memory“ Polyurethane auf Basis von Polycaprolacton wurden durch Einbau und anschließende Alkylierung von *N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)-isonicotinamid als Kettenverlängerer synthetisiert. Diese eignen sich für die Herstellung von Materialien für Orthesen. Diese müssen bei einer Temperatur über der Körpertemperatur aber unterhalb von 70 °C thermoplastische Eigenschaften aufweisen, da sie von Hand direkt am Patienten verarbeitet werden. Die synthetisierten Polyurethane zeigten einen steigenden Schmelzpunkt T_m sowie eine erhöhte Kristallinität des Polycaprolacton Weichsegments mit steigendem Gehalt ionischer Gruppen im Hartsegment. Es wird daher angenommen, dass durch Einbau ionischer Gruppen im Hartsegment die Phasenseparation des Polyurethans erhöht wird.^[183-185] Unterhalb von T_m des Weichsegments weisen die Materialien aufgrund der erhöhten Kristallinität bessere mechanische Eigenschaften auf. Oberhalb von T_m jedoch zerstört der asymmetrische Kettenverlängerer die Ordnung und Phasenstabilität des Hartsegments. Oberhalb von T_m des Weichsegments verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften mit steigendem Gehalt ionischer Gruppen. Dies erlaubt die Herstellung von orthetischen Materialien mit erhöhter mechanischer Stabilität bei der Nutztemperatur aber verbesserter Formbarkeit bei der Verarbeitungstemperatur.

Peptide und Aminosäuren

Eine sehr alte Klasse von Antibiotika, die jedoch erst in den letzten 10 – 20 Jahren Interesse in der medizinischen Forschung erregen konnte, sind natürliche sowie mittlerweile auch zahlreiche synthetische antimikrobielle Peptide (AMP). Diese werden generell als Peptide aus weniger als 100 Aminosäuren, d.h. Molekulargewichten von etwa 10 bis maximal 20 kDa, mit einer positiven Effektivladung (allgemein +2 bis +9) beschrieben.^[186, 187] Sie bestehen meist aus mindestens 4 verschiedenen Aminosäuren, die positive Ladung beruht dabei auf der Anwesenheit vieler Lysin- und/oder Argininmoleküle.^[186, 188] Die natürlichen arginin- und lysinreichen Vertreter werden von vielen Organismen zum Schutz vor pathogenen Mikroorganismen produziert.^[189] Bis heute wurden mehr als 800 AMP mit verschiedensten Sequenzen aus einem breiten Spektrum von Organismen isoliert.^[186] Diesen kationischen Peptiden wird eine antimikrobielle Wirksamkeit sowohl gegen gram-positive und –negative Bakterien sowie auch Pilze, eukaryotische Parasiten und Viren zugeschrieben. Besonders interessant ist, dass sie auch gegen antibiotikaresistente Bakterien wirksam sind.^[190]

Neben der Isolierung natürlicher AMP zielt die Forschung zunehmend auch auf die Herstellung synthetischer Derivate. Erst kürzlich wurde die Synthese von Mimetika für antimikrobielle Peptide (MAMP) durch ringöffnende Metathesepolymerisation beschrieben (Abbildung 33).^[191]

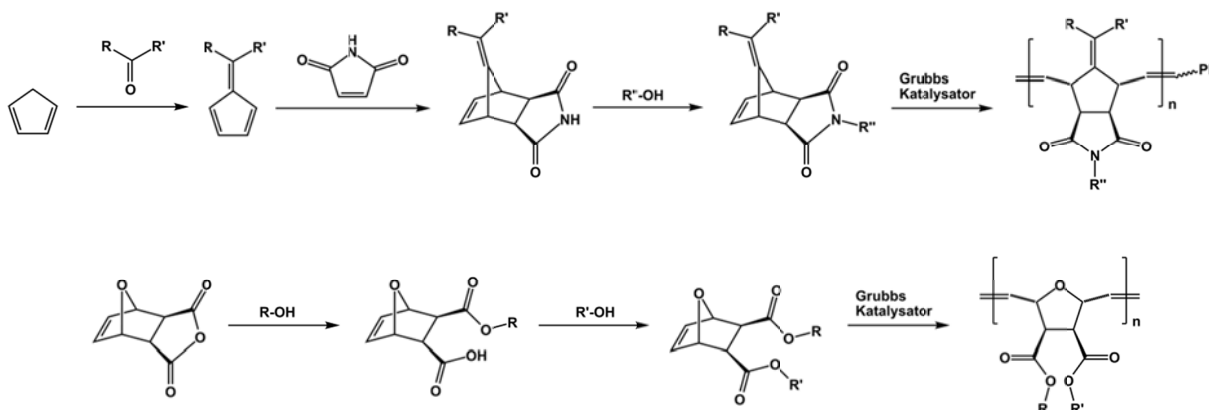


Abbildung 33: Synthese von Mimetika antimikrobieller Peptide MAMP.^[191]

Die ringöffnende Metathesepolymerisation wurde als synthetische Plattform ausgewählt, da sie durch den lebenden Charakter der Reaktion niedrige Polydispersitäten der Produkte über einen weiten Molekulargewichtsgebiet gewährleisten kann und zudem sehr tolerant gegenüber funktionellen Gruppen ist.^[192-194]

Die ersten MAMP wurden von Tew et al. beschrieben (Abbildung 34).^[195] Mit steigender Hydrophobie des Rückgrats nimmt die antibakterielle Aktivität dieser Polymere von **(7)** – **(9)** zu. Die MHK liegt für dieses Polymer bei 25 µg/mL. Für das Polymer **(10)** mit dem noch stärker hydrophoben Rest steigt die MHK jedoch wieder auf 200 µg/mL an.

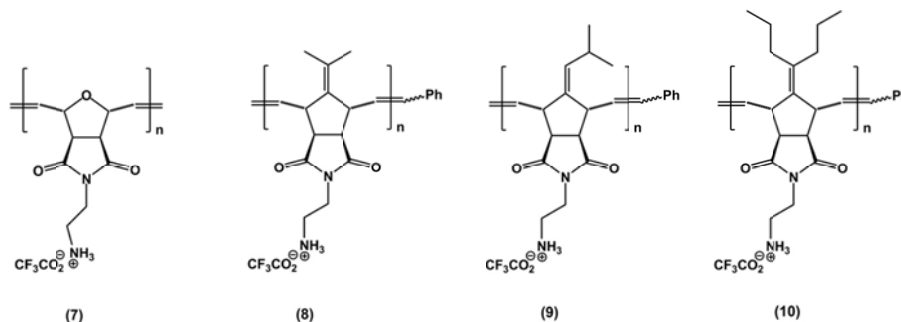


Abbildung 34: Mimetika für antimikrobielle Peptide (MAMP) nach Tew et al.^[195]

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Sicherstellung einer Balance zwischen hydrophoben und hydrophilen Gruppen die antibakterielle Aktivität der MAMP stark beeinflusst.

Erst kürzlich beschrieben Lienkamp et al. die Synthese einer weiteren Klasse von Mimetika für antimikrobielle Peptide (Abbildung 35).^[196]

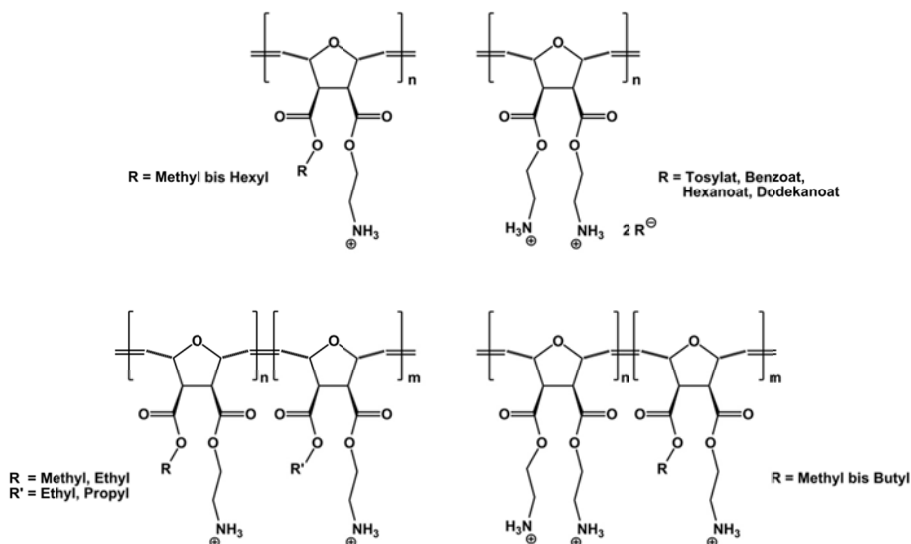
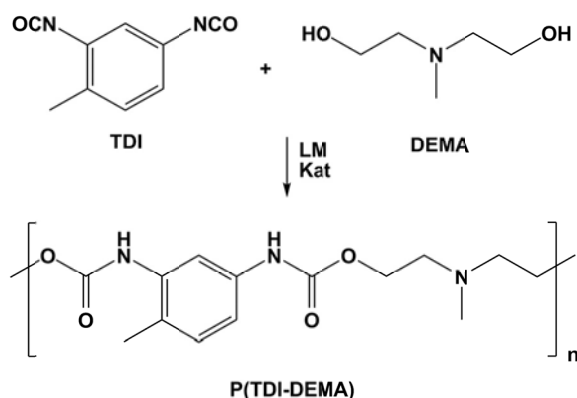


Abbildung 35: Mimetika für antimikrobielle Peptide (MAMP) nach Lienkamp et al.^[196]

Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit der antibakteriellen Aktivität vom eingesetzten Gegenion. Hydrophobe, organische Gegenionen bewirkten eine Absenkung der Aktivität aufgrund von Ionenpaarbildung. Für einige der Derivate konnte eine Gram-Selektierung nachgewiesen werden, d.h., diese Derivate wiesen eine höhere Aktivität gegenüber gram-positiven als gram-negativen Bakterien auf.

5 Synthese und Charakterisierung der Polymere

5.1 Basispolymer



Reaktionsschema 4: Synthese des Basispolymers P(TDI-DEMA) aus 2,4-Toluoldiisocyanat (TDI) und Diethanol-*N*-methylamin (DEMA).

Als Basispolymer wurde ein Polyurethan P(TDI-DEMA) aus 2,4-Toluoldiisocyanat (TDI) und Diethanol-*N*-methylamin (DEMA) gewählt (Reaktionsschema 4). 2,4-Toluoldiisocyanat gehört neben 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HMDI) zu den am häufigsten verwendeten Isocyanatkomponenten in der Polyurethanchemie. Im Gegensatz zum aliphatischen HMDI ist das aromatische TDI jedoch deutlich reaktionsfähiger, erlaubt also eine schnellere Reaktionsführung. Außerdem sorgt der aromatische, steife Ring für eine höhere mechanische Stabilität und damit bessere mechanische Eigenschaften des Polyurethans.

Mit der Festlegung der Isocyanatkomponente auf 2,4-Toluoldiisocyanat ergab sich die wichtige Bedingung für die Diolkomponente eine quaternisierbare Aminfunktion zu enthalten. Diethanol-*N*-methylamin trägt eine tertiäre Aminfunktion. Diese bietet den Vorteil, dass sie in nur einer Stufe quaternisiert werden kann und gleichzeitig die Polyaddition nicht behindert. Im Gegenteil, eine sekundäre Aminfunktion würde durch ihren stark nukleophilen Charakter die Polyurethanbildung unterdrücken und stattdessen einen Harnstoff bilden, während die tertiäre Aminfunktion katalysierend auf die Urethanbildungsreaktion wirkt (Abbildung 36).

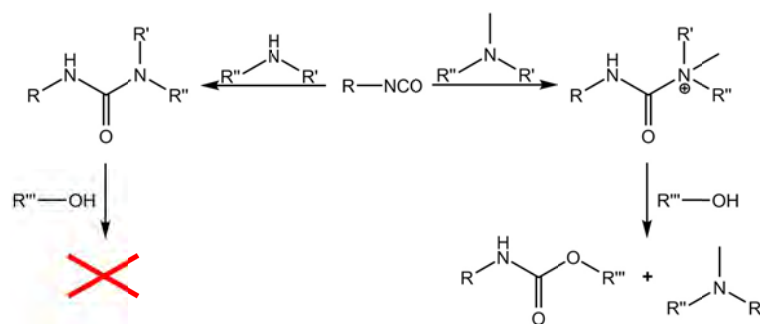


Abbildung 36: Reaktionen von Isocyanaten mit sekundären und tertiären Aminen.

Auch ein tertiäres Amin ist stark nukleophil, reagiert aber mit einem Isocyanat unter Ausbildung eines quartären Harnstoffs. Dieser ist durch den elektronenziehenden Carbonylsauerstoff und den quartären Stickstoff so elektrophil, dass die Reaktion mit dem Alkohol zum Urethan beschleunigt, also katalysiert, wird.

Zusätzlich wurde der sich quasi selbstkatalysierenden Reaktion 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (DABCO) als weiterer Katalysator zugesetzt. Auf den Einsatz von Organometallkatalysatoren wie Dibutylzinn-dilaurat wurde verzichtet, da diese kaum mehr aus dem System zu entfernen sind und daher eine Beeinflussung der antibakteriellen Wirkung des später quaternisierten Polyurethans nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Wahl des Lösungsmittels fiel auf Dimethylformamid (DMF) und Tetrahydrofuran (THF). In beiden sind sowohl die verwendeten Monomere, der Katalysator als auch das entstehende Produkt löslich. Bevorzugt wurde letztendlich THF, da es erhebliche Vorteile bei der Aufarbeitung und Reinigung der Polymere bot. DMF ist aufgrund seines hohen Siedepunktes nur sehr schwer wieder zu entfernen. Die Aufreinigung des Produktes aus DMF-Lösung wird durch die hohe Polarität von DMF erschwert, da ein Ausfällen des Polymers aus unpolaren Medien wie n-Hexan nicht möglich ist. THF-Lösungen des Polymers hingegen konnten problemlos aus n-Hexan ausgefällt werden.

Abbildung 37 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des gebildeten Polyurethans P(TDI-DEMA). Die Signale δ_a und δ_b oberhalb von 8 ppm können den N8H-Protonen der Urethangruppen zugeordnet werden. Die unterschiedliche Verschiebung dieser beiden Protonen beruht auf ihrer ortho- bzw. para-Position zur Methylgruppe am Aromaten. Die eindeutige Zuordnung dieser beiden Protonensignale erfolgte anhand eines NOESY-Korrelationsspektrums. Dieses zeigt eine Kopplung des Ar-C7H₃ Protonensignals zur N-H-Gruppe δ_b . Die Aufspaltung der Signale 3, 5 und 6 im aromatischen Bereich in ein Singulett (7,50 ppm) und zwei Dubletts (7,16 ppm und 7,04 ppm) zeigt die Trisubstitution des Aromaten an den

Positionen 1, 2 und 4. Signal 3 ist dabei dem isolierten Proton an C3 zuzuordnen, während die Signale 5 und 6 nur mit Hilfe des HMBC-Korrelationsspektrums (Abbildung 38) genau identifiziert werden konnten. Durch die direkte Bindung an die Urethanfunktion über den Sauerstoff und die daraus erhöhte elektronenziehende Wirkung wird die Methylengruppe $-C10_{a/b}H_2-$ von 3,64 ppm im Monomer zu 4,14 ppm tieffeldverschoben. Ebenso wird die Methylengruppe $-C11_{a/b}H_2-$ von 2,57 ppm im Monomer zu 2,68 ppm durch den noch immer vorhandenen Einfluss der Urethanfunktion leicht tieffeldverschoben. Die Signale 7 und 12 sind charakteristisch für die Methylgruppen $Ar-C7H_3$ und $N-C12H_3$. In den Monomeren liegen diese Signale beide zwischen 2,2 ppm und 2,3 ppm. Die genaue Zuordnung erfolgt daher auch hier über das HMBC-Korrelationsspektrum (Abbildung 38). Signal 12 zeigt nur eine Kopplung mit Signalen im aliphatischen Bereich um Heteroatome des ^{13}C -NMR-Spektrums, während Signal 7 auch Kopplungen mit Kohlenstoffatomen im aromatischen Bereich aufweist.

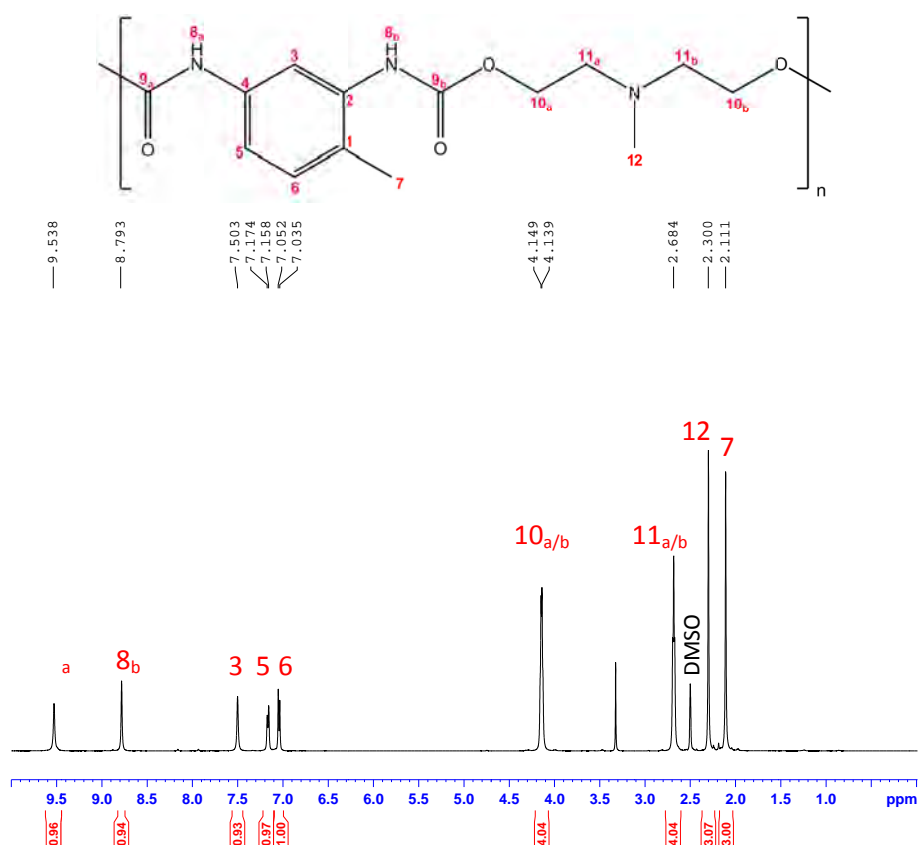


Abbildung 37: 1H -NMR (500 MHz) des Basispolymers P(TDI-DEMA) (JH43) in d_6 -DMSO.

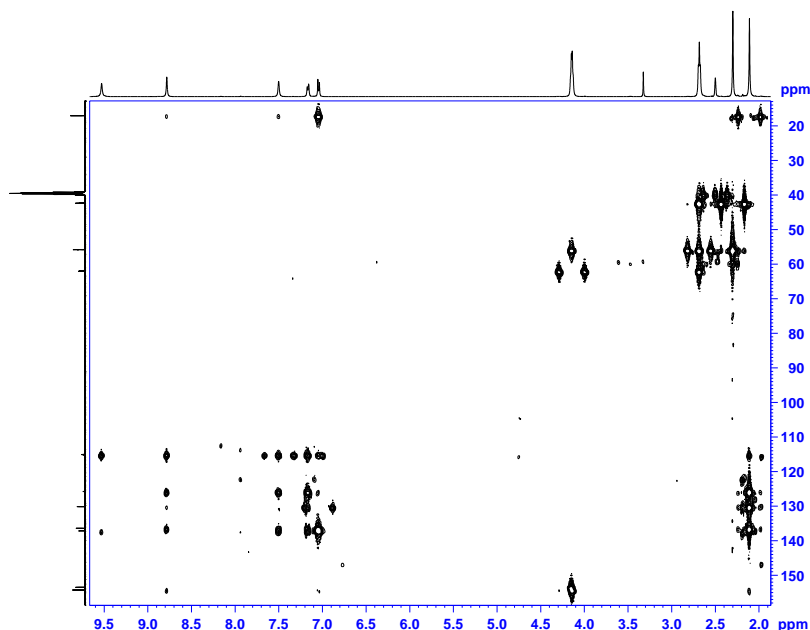


Abbildung 38: HMBC-Spektrum (500 MHz) des Basispolymers P(TDI-DEMA) (JH43) in d_6 -DMSO.

Die Frage, ob bei der Reaktion ein lineares Polyurethan gebildet wurde oder aber Verzweigungs- oder sogar Vernetzungsstellen aufgrund einer Allophanatbildung entstanden, kann nur indirekt analysiert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 37) des Basispolymers P(TDI-DEMA) zeigt oberhalb von 8 ppm zwei Signale, die den N-H-Protonen der Urethangruppen zugeordnet wurden. Durch Analyse der Integralverhältnisse des ^1H -NMR-Spektrums für die Signale $\delta_{a/b}$ (N-H) und die Signale 3, 5 und 6 (Ar-H) lässt sich jedoch ableiten, dass eine Allophanatbildung nur in einem Maß unterhalb der Messgenauigkeit der NMR-Spektroskopie vorliegen kann. Außerdem zeigten die erhaltenen Produkte der Reaktionen eine gute Löslichkeit in THF und DMF. Vergelte Reaktionslösungen in THF konnten durch Erwärmen im polar, aprotischen DMF wieder in Lösung gebracht werden. Dies spricht für eine physikalische Vernetzung aufgrund einer Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten. Es liegen damit keine Hinweise auf Allophanatbildung vor, sodass eine derartige chemische Vernetzung der Polymere ausgeschlossen werden kann.

Eine weitere Möglichkeit der Nebenreaktion ist die Bildung von Harnstoffgruppen im Polymer durch Feuchtigkeitsreste im System. Auch diese kann nur indirekt nachgewiesen bzw. widerlegt werden. Die Durchführung der Reaktion in wasserhaltigem Lösungsmittel führt zu einem gelblichen Produkt, das nach der Aufarbeitung durch Ausfällen nicht mehr in Lösung gebracht werden kann. Harnstoffverknüpfungen sollten daher auch bei der Reaktion in möglichst wasserfreiem Medium durch Beeinflus-

sung der Löslichkeit und Änderung der Farbe des Produktes deutlich werden. Wie auch schon bei der Allophanatnebenreaktion kann auch für die Untersuchung der Harnstoffbildung die NMR-Spektroskopie verwendet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum werden Signale für N-H-Protonen von Phenyl- und Toluylharnstoffgruppen bei ca. 8 ppm bis 9 ppm erwartet. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 37) des gebildeten Polyurethans zeigt nur die zwei N-H-Protonen der Urethangruppen (Signal $8_{a/b}$) in diesem Bereich. Des Weiteren kann, wie bereits erwähnt, aus den Integralverhältnissen geschlossen werden, dass die Signale $8_{a/b}$ keine weiteren N-H-Protonensignale überlagern. Auch das Verhältnis der Signale der aromatischen Protonen zu den Signalen der Methylengruppen stimmt mit der Urethanverknüpfung des Polymers überein. Beim Auftreten von Harnstoffverknüpfungen sollten die Integrale für die aromatischen Protonensignale erhöht sein.

Die IR-Spektroskopie kann ebenfalls zur Unterscheidung von Harnstoff- und Urethangruppen herangezogen werden. Abbildung 39 zeigt das FT-IR-Spektrum des Basispolymers P(TDI-DEMA) (JH80).

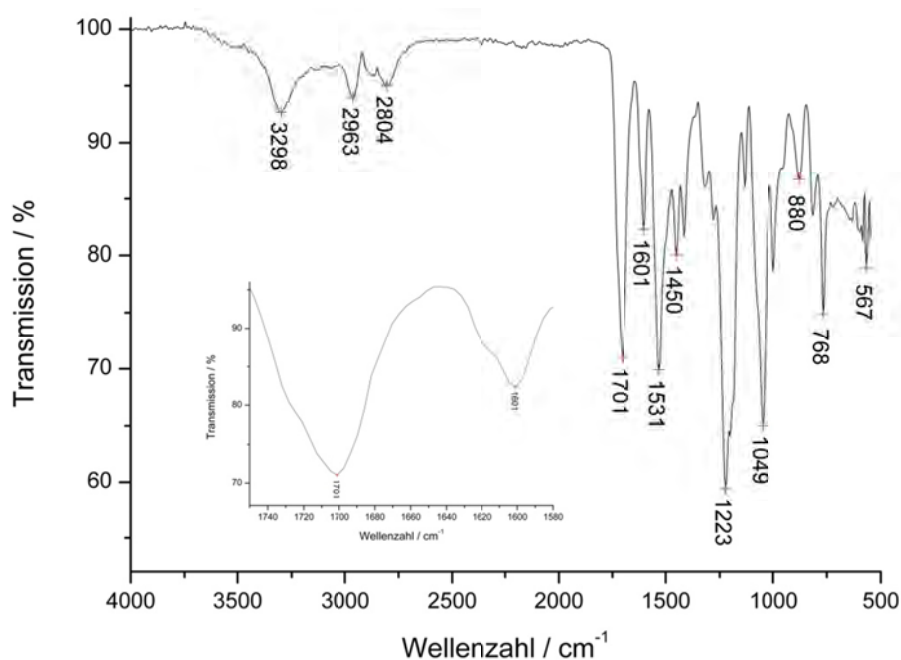


Abbildung 39: FT-IR-Spektrum (ATR) des Basispolymers P(TDI-DEMA) (JH80).

Die starke Bande bei 1701 cm^{-1} entspricht der Valenzschwingung des Urethans (Amid-I-Bande, $\nu(\text{C=O})$). Die schwächere Bande bei 1601 cm^{-1} wird der so genannten „in plane“ Gerüstschwingung des Aromaten zugeordnet.^[197, 198] Die $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung einer Harnstofffunktion im Feststoff tritt bei ca. 1640 cm^{-1} bis 1660 cm^{-1} auf.^[199, 200] In diesem Bereich zeigt das IR-Spektrum jedoch kein Signal. Da die umgebenden Banden bei 1701 cm^{-1} und 1601 cm^{-1} eine gute Trennung bis wenige Prozent unter

die Basislinie zeigen, sollte auch eine schwache Bande hier gut sichtbar sein (Abbildung 39 Ausschnitt).

Charakteristisch für IR-Spektren von Polyurethanen sind auch die Streckschwingung der Imineinheit des Urethansegments -NHCOO- bei 3298 cm^{-1} und eine kombinierte Deformationsschwingung (Amid-II-Bande) aus der Spreizschwingung (scissoring vibration) der N-H-Bindung und der Streckschwingung der C-N-Bindung bei 1531 cm^{-1} im Urethansegment.^[197, 198] Diese beiden Banden sowie die Amid-I-Bande sind aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen im Feststoff gegenüber Literaturwerten für „freie“ Moleküle zu kleineren Wellenzahlen verschoben.^[197, 201] Die Banden bei 1223 cm^{-1} sowie 1049 cm^{-1} liegen im wenig charakteristischen „fingerprint“-Bereich. Sie könnten z.B. einer Streckschwingung und einer asymmetrischen Deformationsschwingung der Estereinheit des Urethansegments -OCONH- zugeordnet werden.^[200] Sowohl die Amid-III-Bande, eine Kombinationsschwingung aus $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-C})$ und $\delta(\text{N-H})$, als auch als die Torsions- und Kippschwingungen einfacher aliphatischer C-H-Bindungen könnte die Bande bei ca. 1200 cm^{-1} interpretiert werden. Relativ charakteristisch wiederum sind die ungewöhnlich schwache Bande bei 880 cm^{-1} für die „out of plane“ Deformationsschwingung $\gamma(\text{C-H})$ des 1,2,4-trisubstituierten Aromaten und die starke Bande bei 768 cm^{-1} für die Amid-V-Bande einer „out of plane“ Deformationsschwingung $\gamma(\text{N-H})$.^[197, 200]

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurden Polyurethane aus TDI und DEMA mit unterschiedlichen Molekulargewichten hergestellt. Diese wurden mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) und der dynamischen Differenzialkalorimetrie (DSC) auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 40 zeigt exemplarisch einen Ausschnitt der erhaltenen DSC-Kurve (zweite Aufheizkurve des Heiz/Kühlzyklus) für das Basispolymer P(TDI-DEMA) (JH80).

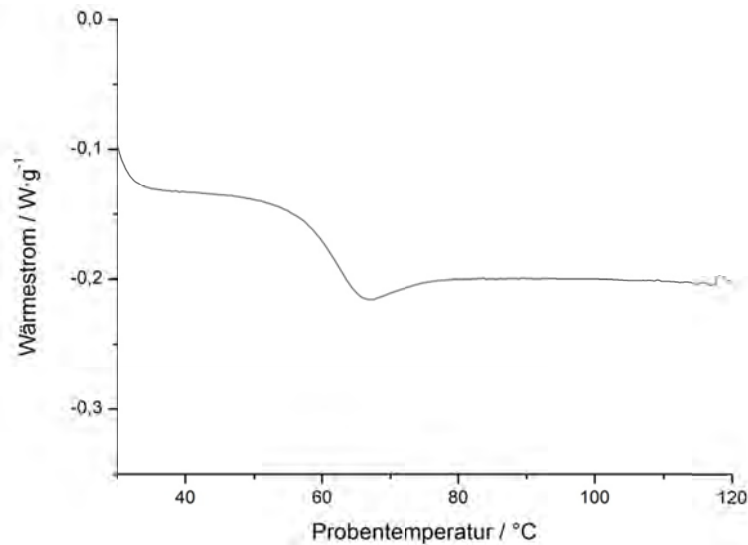


Abbildung 40: Thermogramm (DSC) des Basispolymers P(TDI-DEMA) (JH80). Es ist nur die zweite Aufheizkurve dargestellt. (Heizrate 30 K/min).

Unterhalb der einsetzenden Zersetzung bei etwa 200 °C (TGA) konnten für das Basispolymer P(TDI-DEMA) bei verschiedenen Molekulargewichten Glaspunkte T_g aber keine Schmelzpunkte T_m beobachtet werden. Um die Glaspunkte T_g deutlich erkennen zu können, wurde von der üblichen Standardheizrate von 10 K/min abgewichen und stattdessen mit 30 K/min geheizt und mit 10 K/min gekühlt. Wie zu erwarten, steigt der Glaspunkt T_g der Polymere mit dem Molekulargewicht an. Eine Auftragung (Abbildung 41) der mit Hilfe der DSC ermittelten Glaspunkte gegen das reziproke Molekulargewicht M_p^{-1} , das aus GPC-Messungen erhalten wurde, zeigt jedoch große Abweichungen von der Theorie von T. G. Fox und P. J. Flory. Nach dieser hängt der Glaspunkt T_g eines Polymers nach

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{M} \quad (3)$$

vom Molekulargewicht M des Polymers ab. T_g^∞ ist dabei der Glaspunkt T_g des Polymers bei unendlich hohem Molekulargewicht M und K eine für jedes Polymer spezifische Konstante.^[202, 203]

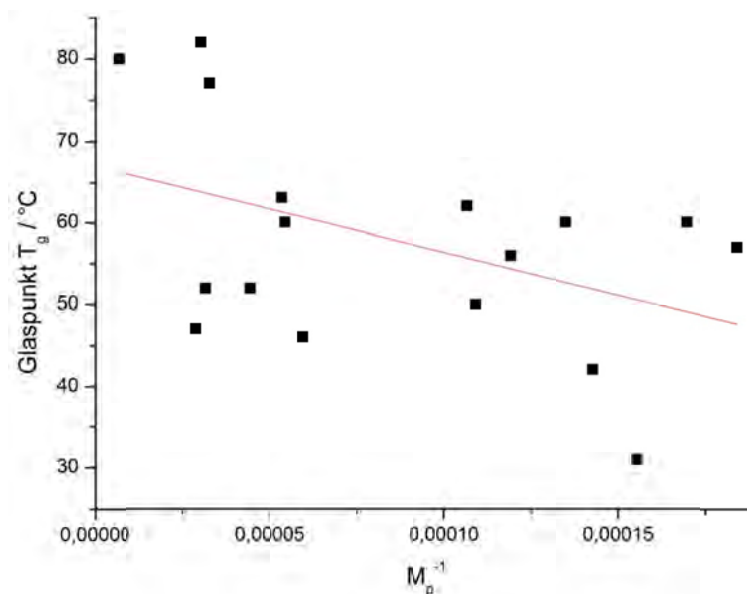


Abbildung 41: Auftragung des Glaspunktes T_g gegen M_p^{-1} nach Flory und Fox.

Die lineare Ausgleichsfunktion zeigt einen extrem hohen Fehler. Neben einer Abhängigkeit des Glaspunktes T_g vom Molekulargewicht M_p nach Gleichung 3 muss daher ein weiterer Faktor zum Glaspunkt beitragen. Für hydrophile Polyurethane sowie zahlreiche andere Polymere ist bekannt, dass schon wenige Gewichtsprozent eingelagerten Wassers den Glaspunkt des Polymers drastisch absenken können.^[204-206] Mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) lässt sich für die hergestellten Polyurethane P(TDI-DEMA) zeigen, dass die Proben auch nach sorgfältigem Trocknen noch Wasser enthalten können. Noch deutlicher wird der plastifizierende Effekt des Wassers auf die Polyurethane, wenn man die Glaspunkte des gleichen Polymers als Pulver- bzw. Filmprobe vergleicht. Abbildung 42 zeigt die entsprechenden DSC-Kurven für das Polymer JH80.

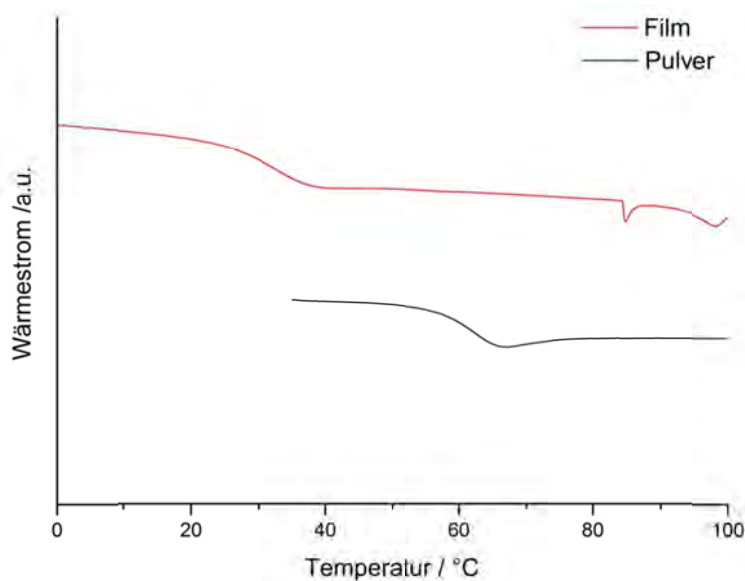


Abbildung 42: Thermogramm (DSC) des Basispolymers P(TDI-DEMA) (JH80) als Pulver- bzw. Filmprobe. Es ist nur die zweite Aufheizkurve dargestellt. (Heizrate 30 K/min).

Die aus THF-Lösung hergestellten Filme konnten trotz sorgfältiger Trocknung nicht wasserfrei erhalten werden. Durch den daraus resultierenden deutlich erniedrigten Glaspunkt konnte die Härte der Filme nicht bestimmt werden, da die Filme zu weich waren. Auch die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Polymere mit Hilfe von Zug-Dehnungs-Messungen wurde erschwert. Trotz des relativ steifen Polymerrückgrats und des ursprünglich hohen Glaspunktes von ca. 70 – 80 °C zeigten die Filme durch den plasifizierenden Effekt des Wassers eine Reißdehnung von bis zu 900%.

5.1.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Zahlreiche Faktoren und Reaktionsbedingungen bestimmen den Verlauf einer Reaktion. Im Falle der vorliegenden Polyaddition von TDI und DEMA sind dies im Wesentlichen die Stöchiometrie der Einwaage, die Menge an zugesetztem Katalysator DABCO, die Reaktionstemperatur sowie die Art des Lösungsmittels.

Um das Molekulargewicht der Basispolymere möglichst gezielt einstellen und so die anschließende Verarbeitung z.B. durch Elektrospinnen steuern bzw. überhaupt ermöglichen zu können, sollten die optimalen Bedingungen für die Reaktion ermittelt werden. Dazu wurde der Reaktionsverlauf der Po-

lyaddition bei verschiedenen Bedingungen durch Verfolgung der Molekulargewichtsentwicklung mit Hilfe der Gelpermeationschromatographieⁱ (GPC) untersucht.

Um möglichst gleiche Anfangsbedingungen gewährleisten zu können wurden die Reaktanden bei tiefer Temperatur zusammengegeben und anschließend möglichst schnell (z.B. in einem vorgeheizten Ölbad) auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. In festen Intervallen wurden Proben der Reaktion entnommen und nach Abbruch bei tiefer Temperatur und durch Zugabe von Methanol ohne weitere Aufarbeitung gelpermeationschromatographisch untersucht.

5.1.1.1 Reaktionstemperatur

Es wurden Reaktionen bei tiefer (-5 °C) und erhöhter (50 °C) Temperatur ohne Zusatz von Katalysator (Vereinfachung des Systems) in THF durchgeführt. Dabei wurde auf eine möglichst genaue Stöchiometrie der Reaktion geachtet, um nur eine Variable des Systems, die Temperatur, zu variieren. Die experimentellen Daten der Versuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Versuchsreihe zum Einfluss der Temperatur auf den Reaktionsverlauf in THF.

T /°C	U /‰	c_{PU} /mg·mL ⁻¹	Probe	M_p(4h) /Da
50	0,23	144	JH69_A	94980
-5	0,31	150	JH70_A	5656

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Stöchiometrie der Einwaage dabei durch die Uneinheitlichkeit

$$U = \left| 1 - \frac{n(\text{DEMA})}{n(\text{TDI})} \right| \quad (4)$$

ⁱ Messungen auf einem DMF-GPC-System mit GRAM-Säulen.

angegeben. Das heißt eine Uneinheitlichkeit $U = 0,23\%$ entspricht einem molaren Verhältnis der Reaktanden von 1,0002:1. Die Abbildungen 43 und 44 zeigen die gemessenen GPC-Elugramme sowie die Auftragung des Verlaufs der Molekulargewichtsmaxima M_p mit der Reaktionszeit. Auf eine Auftragung der üblichen gemittelten Molekulargewichte M_n und M_w wurde verzichtet, da die Messkurven teilweise außerhalb des Kalibrationsbereichs lagen und die Berechnung der gemittelten Molekulargewichte M_n und M_w daher nicht fehlerfrei möglich war.

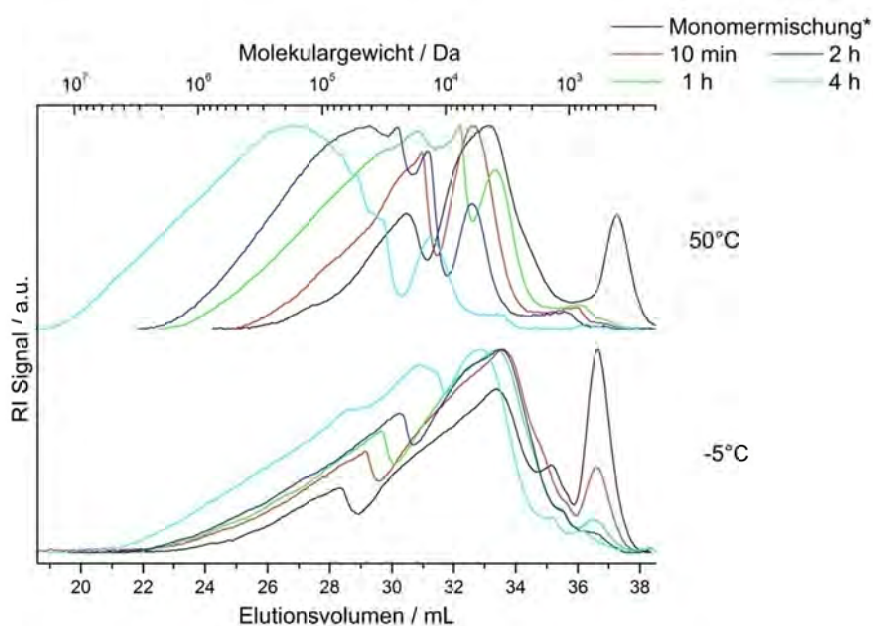


Abbildung 43: Elugramme der GPC Messungen zu JH69_A (50 °C), JH70_A (-5 °C); Reaktionsbedingungen: THF, 0 mol% DABCO, $U \approx 0,3\%$. *Probe nach Herstellen der Reaktionslösung bei -5 °C (siehe Tabelle 3).

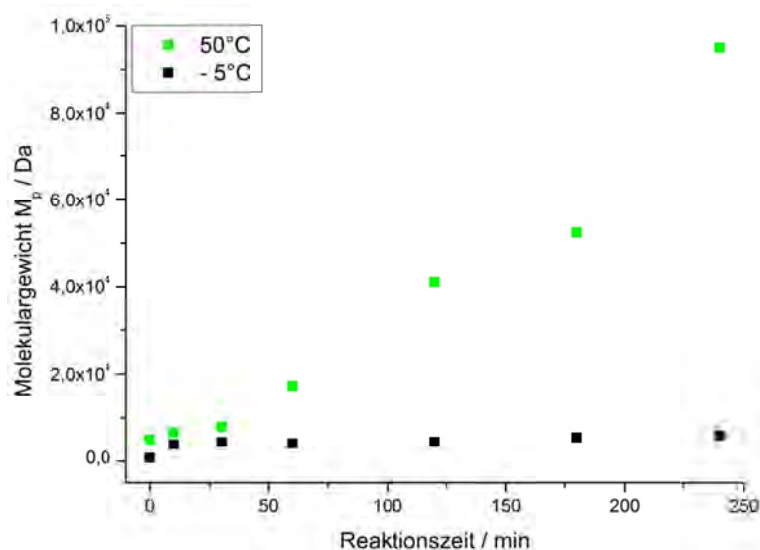


Abbildung 44: Verlauf der Molekulargewichtsmaxima M_p mit der Reaktionszeit zu JH69_A (50 °C) und JH70_A (-5 °C).

Wie zu erwarten steigt das Molekulargewicht mit steigender Reaktionstemperatur stark an. Je wärmer die Reaktionslösung, desto schneller die Reaktion. Die Reaktion bei -5 °C ist extrem langsam. Es ist relativ zur Reaktion bei erhöhter Temperatur keine merkliche Erhöhung des Molekulargewichts zu beobachten. Ob eine Erhöhung der Reaktionszeit bei tiefer Temperatur zu höheren Molekulargewichten führen kann, wurde im Rahmen der Versuchsreihen nicht ermittelt.

Auffällig ist, dass obwohl bei einer Reaktionstemperatur von -5 °C nach Zugabe des Diols keine nennenswerte Steigerung des Molekulargewichts zu beobachten ist, während der Zugabe jedoch bereits eine Polymerisation stattgefunden haben muss. Schon in der ersten Probe, d.h. direkt nach Zugabe des Diols bei tiefer Temperatur, traten Molekulargewichte $>10^4$ Da auf. Der Grund hierfür sind vermutlich lokale Überhitzungen, die durch die manuelle Zugabe des Monomers mit Hilfe einer Einwegspritze entstanden sein können. Durch diese wenig definierte und schnelle Art der Zugabe reichte die Kühlleistung des Eisbades nicht aus um die Temperatur der gesamten Reaktionslösung niedrig zu halten. An der Eintropfstelle des Diols konnten sich lokale Überkonzentrationen bilden, so dass hier eine extrem schnelle und somit wärmeentwickelnde Reaktion stattfinden konnte. Sobald die Vermischung und damit die Kühlung jedoch wieder ausreichten, kam die Reaktion zum Erliegen, das Molekulargewicht stieg nur noch marginal weiter an. Bei einer starken Verlangsamung der Monomerzugabe konnten keine multimodalen Verteilungen der Probe in der GPC mehr beobachtet werden (vgl. Abbildung

45 JH75_E). Dass dennoch bereits Molekulargewichte von ca. 10^3 Da erhalten wurden, zeigt, dass auch bei der langsamen Zugabe des Monomers noch eine genügend hohe Konzentration für eine kurzzeitig erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird.

5.1.1.2 Stöchiometrie

Um den Einfluss der Stöchiometrie der Edukte abschätzen zu können, wurden verschiedene Reaktionen bei gleichen Bedingungen, in diesem Fall 50 °C Reaktionstemperatur, 5 mol% Katalysator und THF als Lösungsmittel durchgeführt. Einzig das Verhältnis der Reaktanden, d.h. die Stöchiometrie der Reaktion, wurde variiert. Die Katalysatormenge wurde dabei stets an die Einwaage des Diols angepasst. Tabelle 4 zeigt die Experimentellen Daten dieser Versuchsreihe.

Tabelle 4: Versuchsreihe zum Einfluss der Stöchiometrie auf den Reaktionsverlauf. Weitere Reaktionsbedingungen: 50 °C, THF, 5 mol% DABCO. $U^* = \left| 1 - \frac{n(\text{DEMA})}{n(\text{TDI})} \right|$

Probe	U^* /‰	c_{PU} /g·mL ⁻¹	M_p (4h) /Da
JH69_B	0,2	144	565.735
JH79	1,1	121	343.590
JH75_E	4,3	126	32.450

Die Elugramme der erhaltenen GPC-Messungen sowie die graphische Darstellung des Molekulargewichtsverlaufs (M_p) mit der Reaktionszeit sind in den Abbildungen 45 und 46 dargestellt. Es wurde dabei der Verlauf des Peakmolekulargewichts M_p aufgetragen, da die erhaltenen Elugramme zum Teil außerhalb der Kalibration lagen und die mittleren Molekulargewichte M_n und M_w somit nicht mehr fehlerfrei berechnet werden konnten.

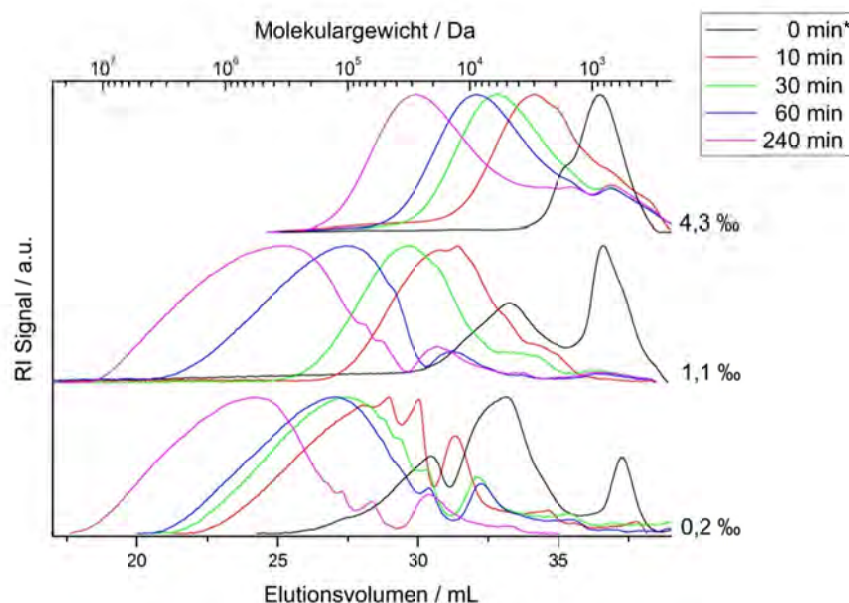


Abbildung 45: Elugramme der GPC Messungen der Reaktionen JH69_B ($U = 0,2\text{‰}$), JH79 ($U = 1,1\text{‰}$) und JH75_E ($U = 4,3\text{‰}$); Reaktionsbedingungen: $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, THF, 5 mol% DABCO. *Probe nach Herstellen der Reaktionslösung bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, vor Aufheizen auf Reaktionstemperatur.

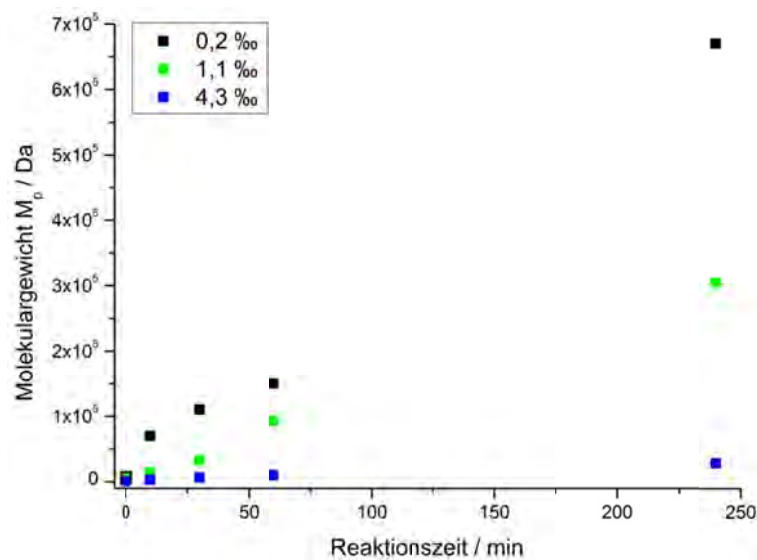


Abbildung 46: Verlauf der Molekulargewichtsmaxima M_p mit der Reaktionszeit zu JH69_B ($U = 0,2\text{‰}$), JH79 ($U = 1,1\text{‰}$) und JH75_E ($U = 4,3\text{‰}$).

Schon auf den ersten Blick wird deutlich, dass das Monomerverhältnis einen starken Einfluss auf den Reaktionsverlauf und damit das Molekulargewicht des Produktes hat. Die Reaktion bei einer Unein-

heitlichkeit von $U = 0,2\%$ liefert ein Produkt mit einem Molekulargewicht, das mehr als eine Größenordnung höher liegt als die Reaktion mit $U = 4,3\%$. Bei $U = 1,1\%$ ist das Molekulargewicht noch immer niedriger als bei $U = 0,2\%$, jedoch muss auch die Messungenauigkeit, d.h. interne Gerätefehler der verwendeten Waage, in Betracht gezogen werden, die bei unterhalb von $U = 1\%$ dominieren dürfte. Außerdem sind Schwankungen im erhaltenen Molekulargewicht durchaus zu erwarten, da es sich hier nicht um eine kontrollierte Reaktion handelt. Diese Ergebnisse geben einen deutlichen Hinweis auf die Ursache der in Abschnitt 59 erläuterten unterschiedlichen Molekulargewichte der Polyurethane bei gleichen Reaktionsbedingungen. Die Reagenzien wurden in diesen Fällen volumetrisch eingewogen, sodass die Uneinheitlichkeit der Monomere nicht bestimmt werden konnte.

Auffällig ist das stark multimodale, „gezackte“ Aussehen der GPC-Elugramme der Reaktion JH69_B (Abbildung 45). Dieses trat nicht nur in diesem, sondern auch in weiteren Messungen auf, häufig bei Reaktionen, in denen bereits zu Beginn der Reaktion hohe Molekulargewichte, d.h. eine stark erhöhte Anfangsreaktionsgeschwindigkeit durch lokale Überhitzung und Überkonzentration bei zu schneller Monomerzugabe, vorlagen. Ein Beispiel mit besonders ausgeprägten „Zacken“ ist in Abbildung 47 dargestellt.

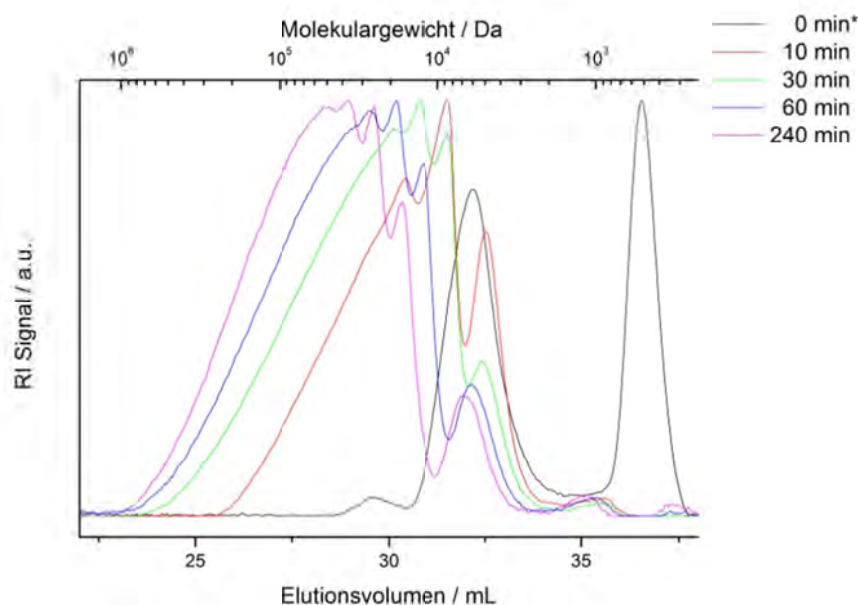


Abbildung 47: GPC-Elugramme der Reaktion JH68II. Reaktionsbedingungen: THF, 50 °C, 5 mol% DABCO, $U = 0,11\%$.

Auch in der Literatur finden sich Beispiele für derartige Verläufe von GPC-Elugrammen von Polyurethanen.^[207] In vielen Fällen bleibt dabei bei Produkten mit hohem Molekulargewicht ein kleinerer Peak bei niedrigen Molekulargewichten zurück. Król et al. zeigten am Beispiel der Polyaddition von TDI und Butandiol, dass diese „Zacken“ besonders für oligomere Produkte den einzelnen Reaktionsstufen zugeordnet werden können.^[208, 209] Die Kurven in Abbildung 47 zeigen jedoch bis auf die erste Probe durchweg Molekulargewichte im polymeren Bereich. Allerdings sind schon nach 10 min Reaktionszeit keine Spezies <1000 Da und nur noch sehr wenig Spezies <10000 Da zu beobachten. Daraus kann geschlossen werden, dass auch hier verschiedene Reaktionsstufen noch getrennt wurden. Schon zu Beginn der Reaktion lagen durch die erhöhte Anfangsgeschwindigkeit quasi keine Monomere mehr vor und nach kurzer Zeit schon nur noch Ketten mit min. 10000 Da. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei schon relativ lange Ketten miteinander reagieren, war demnach deutlich höher als dass zwei kleinere bzw. eine kleinere und eine längere reagieren. Die „Zwischenstufen“ fehlen daher in der GPC-Kurve.

5.1.1.3 Katalysatormenge

Wie bereits erwähnt, wurde mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (DABCO) ein tertiäres Amin als Katalysator zugesetzt und auf die Zugabe einer Organometallverbindung wie z.B. Dibutylzinndilaurat (DBTL) verzichtet, um eine Beeinflussung der antibakteriellen Aktivität des fertigen quartären Polyurethans durch Verunreinigungen durch Katalysatorreste zu vermeiden. Bereits in Kapitel 4.1 wurde erläutert, dass tertiäre Amine wie DABCO sowohl die Reaktion eines Isocyanats mit Alkoholen als auch mit Wasser katalysieren. Letztere wirken jedoch in deutlich geringerem Maße katalysierend, sodass die Nebenreaktion mit Wasser durch Zugabe des tertiärenamins im Vergleich zur Polyaddition unterdrückt wird. DBTL erhöht die Reaktivität des Systems beinahe doppelt so stark wie DABCO. Eine Kombination der beiden ist bedeutend effektiver, denn die Reaktivität steigt gegenüber DABCO allein um das 10fache und gegenüber unkatalysierten Systemen um das 1000fache.^[19] Jedoch muss hier eine Balance gefunden werden, denn eine zu schnelle Polyadditionsreaktion erlaubt ebenso wenig eine Kontrolle wie eine zu langsame. Da mit Diethanol-*N*-methylamin ein schon von sich aus relativ reaktives Diol, besonders im Vergleich zu häufig eingesetzten Polyolen wie Polytetrahydrofuran, eingesetzt wurde und auch Toluoldiisocyanat zu den reaktiveren Isocyanaten gehört, wurde lediglich der weniger effektive Katalysator DABCO gewählt. Auf diese Weise sollte ein Verlust der Reaktionskontrolle

vermieden werden. Dennoch wurde der Einfluss der Katalysatormenge auf die Molekulargewichtsentwicklung untersucht. Dazu wurde eine größere Menge der Reaktionslösung ohne Katalysator bei -5 °C hergestellt, anschließend aufgeteilt und verschiedene Mengen Katalysator zugegeben. Der Verlauf der Reaktion bei 50 °C wurde gelpermeationschromatographisch untersucht. Tabelle 5 enthält die experimentellen Daten der Versuchsreihe (JH69).

Tabelle 5: Experimentelle Daten zur Versuchsreihe JH69 (Einfluss der Katalysatormenge) bei 50 °C in THF.

Probe	c_{PU} /g·mL ⁻¹	U^* /‰	DABCO /mol%	M_p (5h) /Da
JH69_A	144	0,23	0	144.703
JH69_B	144	0,23	5,0	698.108
JH69_C	144	0,23	9,5	884.043

In den Abbildungen 48 und 49 sind die gemessenen GPC-Elugramme sowie der Verlauf der Molekulargewichtsmaxima M_p mit der Reaktionszeit aufgetragen. Auch in diesem Fall wurde M_p gewählt, da die Berechnung der gemittelten Molekulargewichte M_n und M_w nicht fehlerfrei möglich war.

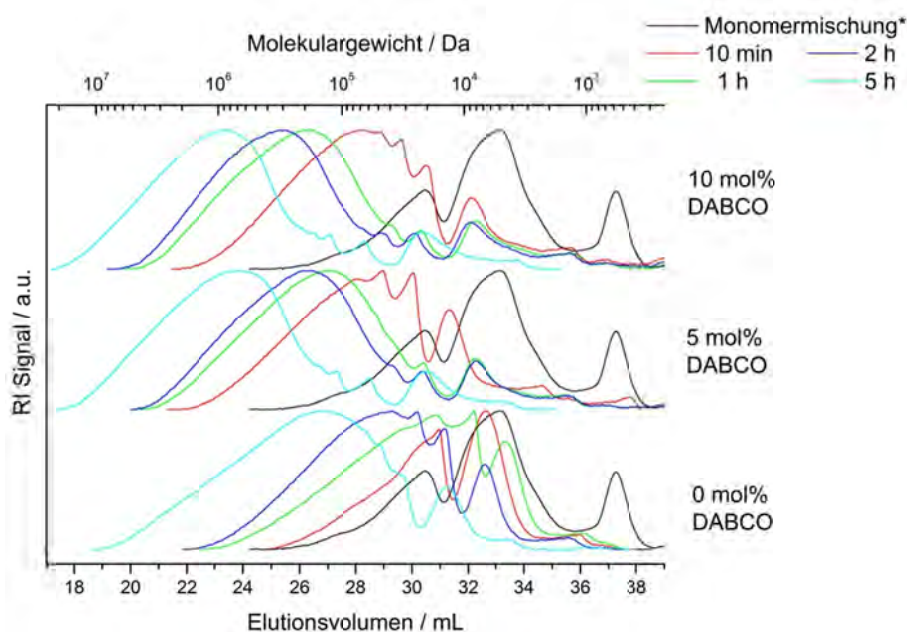


Abbildung 48: Elugramme der GPC Messungen zu JH69_A (0 mol%), JH69_B (5 mol%) und JH69_C (10 mol%); Reaktionsbedingungen: 50 °C, $U \approx 0,2$ ‰, THF. *Probe nach Herstellen der Reaktionslösung bei -5 °C, vor Aufheizen auf Reaktionstemperatur.

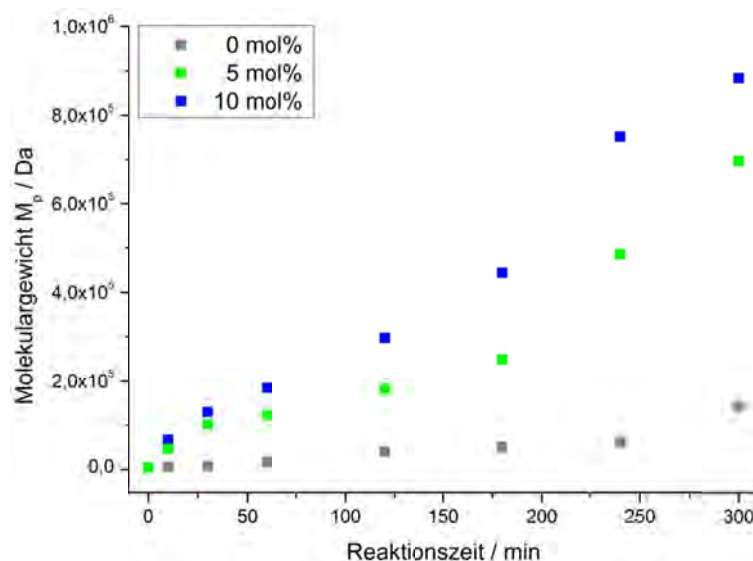


Abbildung 49: Verlauf der Molekulargewichtsmaxima M_p mit der Reaktionszeit zu JH69_A (0 mol%), JH69_B (5 mol%) und JH69_C (10 mol%).

Es wird deutlich, dass der selbstkatalysierende Effekt des Diethanol-*N*-methylamins gegenüber dem zugesetzten Katalysators DABCO wesentlich geringer ausfällt, obwohl es in stöchiometrischer Menge vorhanden ist, da es sich bei dem Diol in erster Linie um einen Reaktanden und nicht den Katalysator handelt. Die katalytische Aktivität der tertiären Aminfunktion beruht, wie in Abschnitt 0 beschrieben, auf ihrer Basizität und Molekülstruktur. Die pK_a Werte der korrespondierenden Säuren von DEMA ($pK_a = 8,5$) und DABCO ($pK_a = 8,82$) und damit die Basizität der Moleküle unterscheiden sich jedoch nur geringfügig.^[210, 211] Diese Werte gelten in wässrigen Systemen, so dass sie in organischen Lösungsmitteln wie THF durchaus anders sein können und die unterschiedliche katalytische Effektivität von DEMA und DABCO in organischen Lösungsmitteln auf Basizitätseffekten beruhen könnte. Wesentlich wahrscheinlicher ist aber, dass die Molekülstruktur in diesem Fall die entscheidende Rolle spielt.

Der Zusatz von 10 mol% DABCO im Vergleich zu 5 mol% DABCO bewirkt eine zusätzliche Erhöhung des Molekulargewichts bei gleicher Reaktionszeit. Verglichen mit dem Unterschied der Molekulargewichte ohne Katalysatorzusatz und 5 mol% Zusatz ist dieser Anstieg jedoch wesentlich geringer und der Zusatz von mehr als 5 mol% DABCO bringt daher nur marginale Vorteile für die Reaktionsführung.

In einer weiteren Versuchsreihe (JH70, Experimentelle Daten in Tabelle 6) sollte der Effekt der Katalysatorzugabe bei tiefen Temperaturen untersucht werden. Wie in 5.1.1.1 gezeigt, ist bei einer Reaktionstemperatur von $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ohne Zusatz von Katalysator keine signifikante Erhöhung des Molekulargewichts zu beobachten.

Tabelle 6: Experimentelle Daten zur Versuchsreihe JH70 (Einfluss des Katalysators) bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF.

Probe	c_{PU} / $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	U^* /‰	DABCO /mol%	M_p (5h) /Da
JH70_A	150	0,31	0	5.973
JH70_B	150	0,31	4,9	101.839

In den Abbildungen 50 und 51 ist der Verlauf der GPC-Messkurven (Elugramme) sowie der Verlauf der Molekulargewichtsmaxima M_p mit der Reaktionszeit aufgetragen. Die gemittelten Molekulargewichte M_n und M_w konnten nicht fehlerfrei berechnet werden, da die Messkurven zum Teil außerhalb des Kalibrationsbereichs lagen.

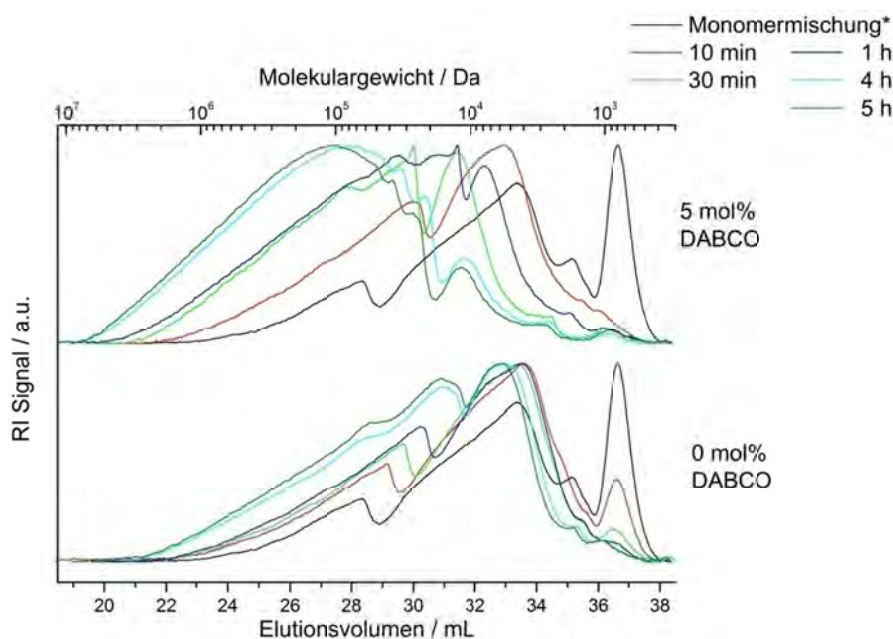


Abbildung 50: Elugramme der GPC Messungen zu JH70_A (0 mol%), JH70_B (5 mol%); Reaktionsbedingungen: $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $U \approx 0,2\text{ }‰$, THF. *Probe nach Herstellen der Reaktionslösung bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

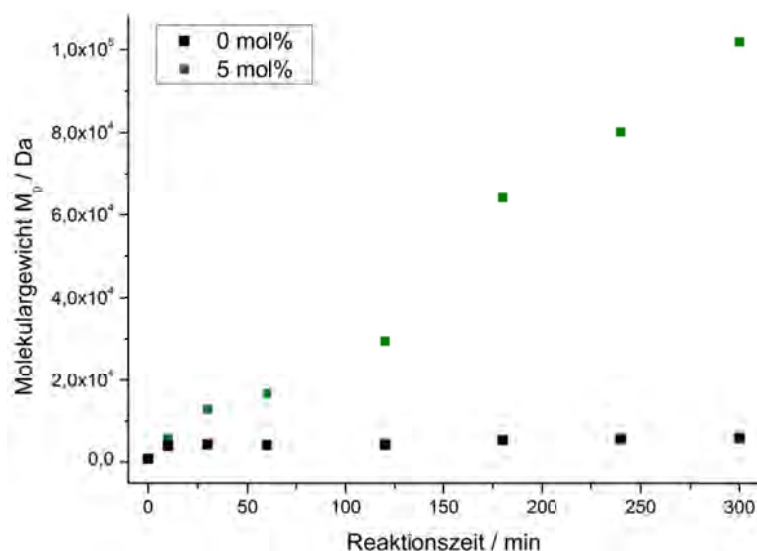


Abbildung 51: Verlauf der Molekulargewichtsmaxima M_p mit der Reaktionszeit zu JH70_A (0 mol%) und JH70_B (5 mol%).

Im Vergleich zur Reaktion ohne Katalysatorzusatz (JH70_A) zeigt sich eine eindeutige Erhöhung des Molekulargewichts mit der Reaktionszeit bei der Reaktion mit 5 mol% Katalysator (JH70_B). Während ohne Katalysator quasi keine Reaktion bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ stattfindet, kann bei 5 mol% Katalysatorzusatz eine relativ gute Reaktionsgeschwindigkeit bzw. ein relativ hohes Molekulargewicht in angemessener Zeit erreicht werden.

Abbildung 52 stellt den Verlauf des Molekulargewichts M_p der Versuchsreihen JH69 (Katalysatoreinfluss bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) und JH70 (Katalysatoreinfluss bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) graphisch gegenüber. Es wird eindeutig sichtbar, dass sowohl Katalysatormenge als auch Reaktionstemperatur starken Einfluss auf das erzielte Molekulargewicht haben und dass sich diese Einflüsse addieren. Bei genauerer Betrachtung fällt zusätzlich auf, dass die Zugabe von 5 mol% Katalysator bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen sehr ähnlichen erhöhenden Einfluss zeigt wie die Erhöhung der Reaktionstemperatur von $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

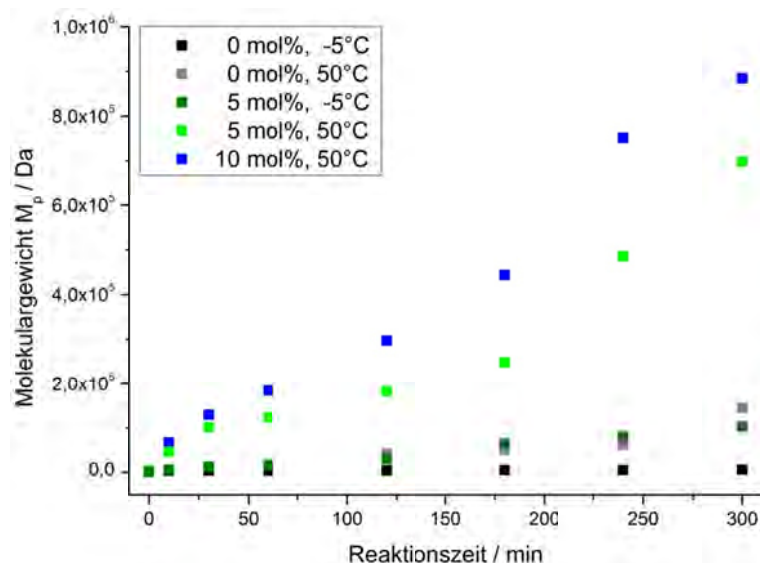


Abbildung 52: Verlauf der Molekulargewichtsmaxima M_p mit der Reaktionszeit zu den Versuchsreihen JH70 (-5 °C, A: 0 mol%, B: 5 mol%) und JH69 (50°C, A: 0 mol%, B: 5 mol%, C: 10 mol%).

5.1.1.4 Konzentration

Einen wesentlichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf sollte auch die Konzentration der Monomere bzw. des entstehenden Polymers haben. Bei zu niedriger Konzentration der Reaktanden dauert die Reaktion sehr lange, was potentiell mehr Zeit für Nebenreaktionen durch das Eindringen von Feuchtigkeit in das Reaktionssystem bedeutet. Eine zu hohe Konzentration der Reaktanden (> 150 mg/mL) hingegen bewirkt hier eine Vergelung der Reaktionslösungen nach relativ kurzer Zeit. Der Molekulargewichtsverlauf für drei Reaktionen bei verschiedenen Konzentrationen der Reaktanden und damit des Produktes wurde gelpermeationschromatographisch verfolgt. Tabelle 7 fasst die experimentellen Daten zusammen.

Tabelle 7: Experimentelle Daten zur Versuchsreihe JH68 (Einfluss der Monomerkonzentration) bei 50 °C in THF.

Probe	c_{PU} /g·mL ⁻¹	U^* /‰	DABCO /mol%	M_p (4h) /Da
JH68_III	15	0,29	4,9	9.181
JH68_II	80	0,11	4,6	56.598
JH69_B	144	0,23	5,0	565.736

Die Abbildungen 53 und 54 zeigen den Verlauf der GPC-Messkurven (Elugramme) sowie den Verlauf der Molekulargewichtsmaxima M_p mit der Reaktionszeit. Auch in diesem Fall wurde auf eine Auftragung der gemittelten Molekulargewichte M_n und M_w verzichtet, da diese aufgrund des limitierten Kalibrationsbereichs nicht fehlerfrei berechnet werden konnten.

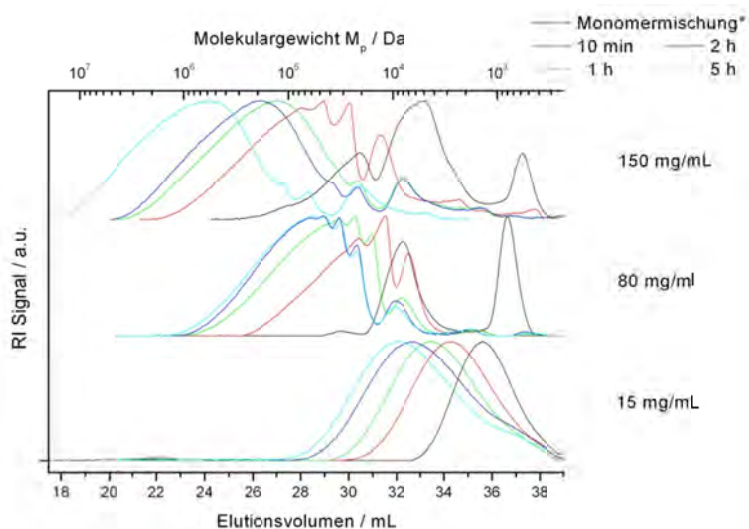


Abbildung 53: Elugramme der GPC Messungen zu JH68_III (15 mg/mL), JH68_II (80 mg/mL) und JH69_B (150 mg/mL); Reaktionsbedingungen: 50 °C, 5 mol% DABCO, $U \approx 0,2\%$, THF. *Probe nach Herstellen der Reaktionslösung bei -5 °C.

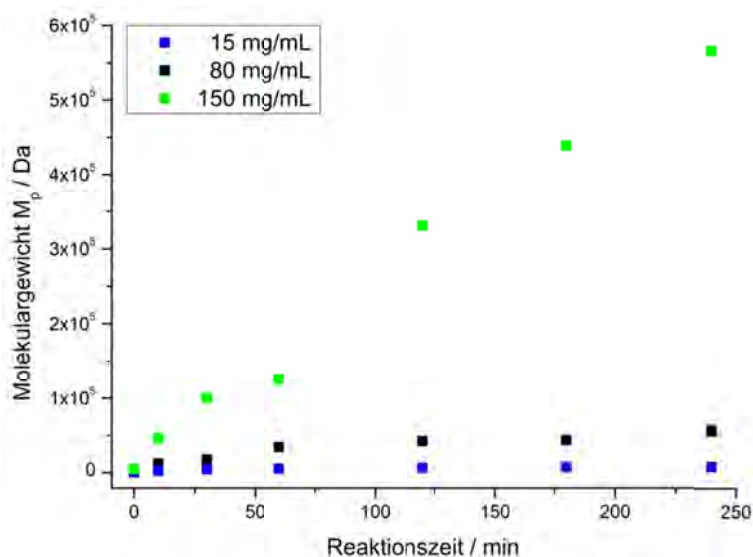


Abbildung 54: Verlauf der Molekulargewichtsmaxima M_p mit der Reaktionszeit zu JH69_B (150 g/mL), JH68_II (80 mg/mL) und JH68_III (15 mg/mL).

Wie erwartet, zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des Molekulargewichtsverlaufs mit der Zeit von der Konzentration der Reaktanden. Während sich das Molekulargewicht M_p bei Konzentrationen unter 100 mg/mL nach 4 h immer noch in einer Größenordnung von maximal $5 \cdot 10^4$ bewegt, ist diese Größenordnung bei einer Konzentration von ca. 150 mg/mL bereits nach 30 min überschritten.

5.1.1.5 Lösungsmittel

Als Lösungsmittel für die Polyaddition von TDI und DEMA wurden DMF und THF gewählt. Beide zählen neben Aceton zu den häufig verwendeten Lösungsmitteln in der Polyurethanherstellung. Aceton hat jedoch den gravierenden Nachteil, dass es quasi nicht wasserfrei erhalten werden kann. Die gängigen Trocknungsmethoden für Lösungsmittel sind meist nicht anwendbar, da Aceton mit den meisten Trocknungsmitteln Reaktionen eingeht.

Es wurden daher analoge Polyadditionen von TDI und DEMA bei 50 °C mit 5 mol% DABCO in THF bzw. DMF durchgeführt. Die experimentellen Daten der entsprechenden Versuche sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Experimentelle Daten zur den Versuchen JH78 und JH79. Reaktionsbedingungen: 50 °C, 5 mol% DABCO, $U \approx 1\%$.

Probe	c_{PU} /g·mL ⁻¹	U^* /‰	DABCO /mmol	LM	M_p (4h) /Da
JH78	127,6	1,6	4,8	DMF	150.960
JH79	120,2	1,1	4,7	THF	400.900

Die Elugramme der GPC-Messungen sowie der Verlauf der Molekulargewichtsmaxima M_p ist in den Abbildungen 55 und 56 dargestellt. Auf den ersten Blick ist zwar eine unterschiedliche Molekulargewichtsentwicklung beider Reaktionen zu erkennen, jedoch ist fraglich, ob diese ihren Ursprung tatsächlich in den molekularen oder physikalischen Eigenschaften des verwendeten Lösungsmittels hat. Zu Beginn scheint die Reaktion in DMF (JH78) schneller zu laufen. Dies könnte jedoch auch am höheren „Anfangsmolekulargewicht“ der Reaktionslösung liegen. Dass in THF (JH79) ein höheres Endmolekulargewicht erreicht wurde, könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei Lagerung von DMF eine Reaktion mit Licht auftritt, die DMF zu Dimethylamin und Formaldehyd, die beide die Polyaddition stören können, zersetzt.

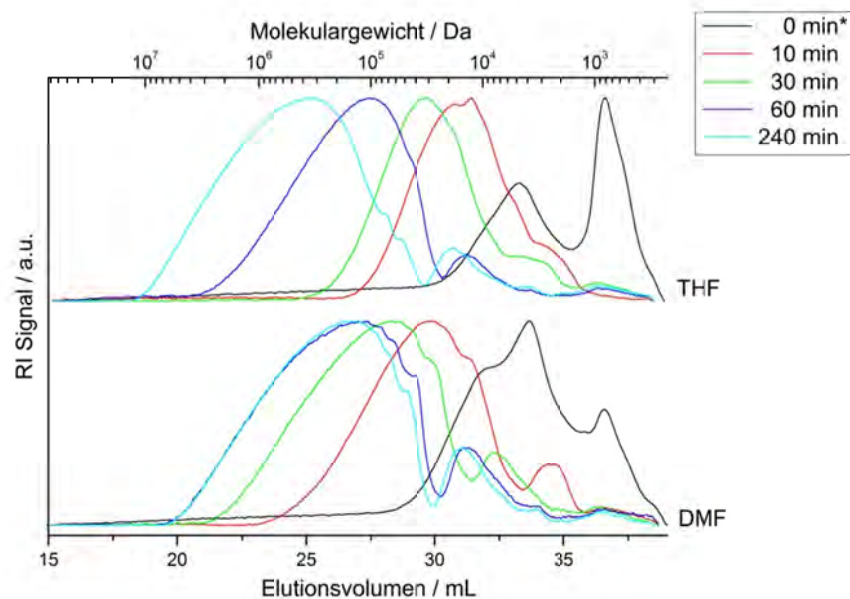


Abbildung 55: Elugramme der GPC Messungen und Molekulargewichtsverlauf zu JH78 (DMF), JH79 (THF); Reaktionsbedingungen: 50 °C, 5 mol% DABCO, $U \approx 1\%$. *Probe nach Herstellen der Reaktionslösung bei -5 °C, vor Aufheizen auf Reaktionstemperatur.

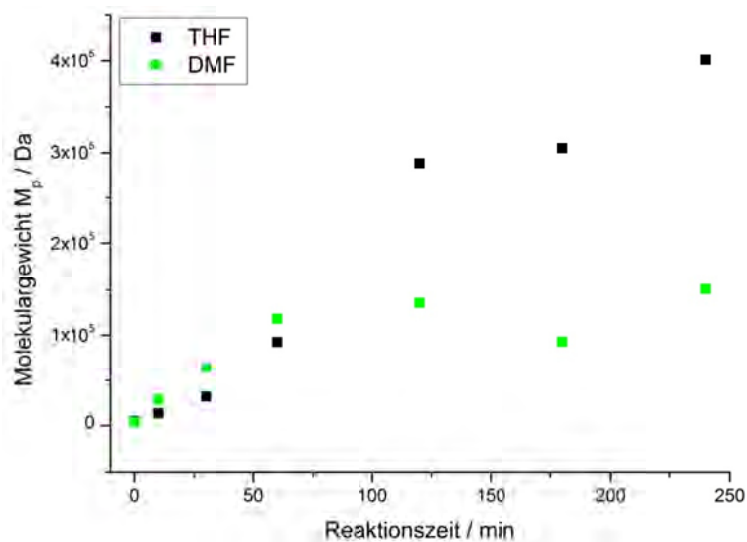


Abbildung 56: Verlauf der Molekulargewichtsmaxima M_p mit der Reaktionszeit zu JH78 (DMF) und JH79 (THF).

5.1.1.6 Reaktion unter optimierten Bedingungen

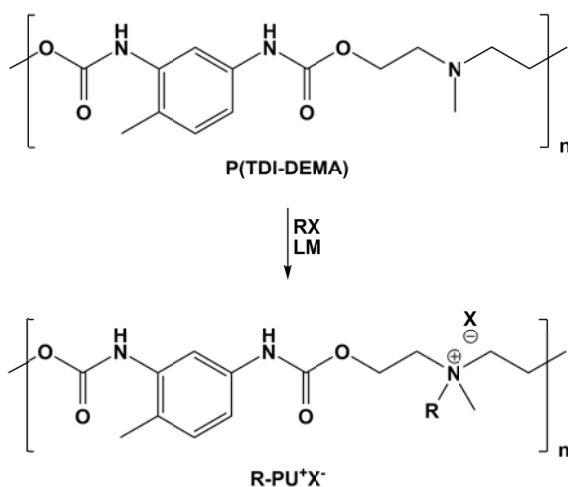
Die Herstellung des Basispolymers (JH80) für die Weiterverwendung in den Quaternisierungsreaktionen erfolgte unter optimierten Bedingungen. Für eine spätere Verarbeitung der Polymere sollte ein Molekulargewicht von ca. 20 – 30 kD erreicht werden. Aufgrund der einfacheren Handhabung sowie den bereits in Abschnitt 5.1 erläuterten Vorteilen der Aufarbeitung wurde THF als Lösungsmittel gewählt. Um die Reaktionsgeschwindigkeit gering zu halten, wurde bei einer Konzentration der Monomere von ca. $120 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ bei einer Reaktionstemperatur von $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gearbeitet und 5 mol% Katalysator zugesetzt. Um Überhitzungen bei der Zusammengabe der Monomere zu vermeiden, wurden beide Monomerlösungen auf $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und die DEMA-Lösung langsam, tropfenweise in die TDI-Lösung gegeben. Da die Stöchiometrie der Reaktion einen besonders starken Einfluss auf das erreichbare Molekulargewicht hat, wurde durch die gravimetrische Einwaage aller Komponenten auf eine möglichst genaue Einhaltung des stöchiometrischen Verhältnisses geachtet ($U = 0,7\%$). Das gewünschte Molekulargewicht von M_p 20 kDa wurde nach 5 h Reaktionszeit erreicht.

5.2 Quaternisierung des Basispolymers

Um eine antibakterielle Aktivität der synthetisierten Polyurethane zu erreichen, sollte die tertiäre Aminfunktion des Basispolymers P(TDI-DEMA) aus TDI und DEMa in eine Ammoniumfunktion umgewandelt werden. Die Quaternisierung des Basispolymers P(TDI-DEMA) erfolgte nicht wie häufig üblich durch Protonierung der tertiären Aminfunktion des Polyurethans mit Säure sondern durch deren Alkylierung mit Hilfe von verschiedenen Alkylhalogeniden (Reaktionsschema 5).

Diese Art der Quaternisierung ist im Gegensatz zur Protonierung, die durch pH Wert Erhöhung rückgängig gemacht werden kann (Deprotonierung), permanent. Der Alkylrest kann nicht abgespalten werden, da das resultierende primäre Carbokation nicht stabilisiert ist.

5.2.1 Vollständige Quaternisierung



Reaktionsschema 5: Quaternisierung des Basispolymers P(TDI-DEMA) mit Alkylhalogeniden RX.

Die Wahl des Lösungsmittels für die Reaktion wurde durch das Löslichkeitsverhalten des Basispolymers P(TDI-DEMA) bestimmt. Auch hier stellten sich THF und DMF als die besten Kandidaten heraus, da sie sowohl das Basispolymer als auch die Quaternisierungsreagenzien lösen. Lediglich die Dodekan- bis Hexadekanbromide bildeten in DMF zu Beginn der Reaktion ein zweiphasiges System, das jedoch beim Erhitzen der Lösungen einphasig wurde. Die Quaternisierungsprodukte hingegen waren

in THF nicht mehr löslich, sodass das Produkt während der Reaktion in THF gelartig ausfiel. Zur Aufarbeitung musste es in DMF aufgenommen werden und aus THF ausgefällt werden, sodass der Vorteil des niedrigen Siedepunktes von THF bei der Trocknung des Produktes verloren ging.

Um eine vollständige Quaternisierung aller tertiären Aminfunktionen des Polymers gewährleisten zu können, wurden die Reaktionen unter Überschuss des Quaternisierungsreagenzes bei hoher Temperatur (70 °C) durchgeführt. Der Grad der Quaternisierung, d.h. der Umsatz der Reaktion, wurde mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie überprüft (vgl. Abbildung 57). Die Reaktionen mit Alkyljodid zeigten bereits nach Reaktionszeiten von 24 h einen vollständigen Umsatz, während die Reaktionen mit Alkylbromiden, besonders bei den längeren Alkylresten, erst bei deutlich längeren Reaktionszeiten von bis zu 3 d vollständige Quaternisierung zeigten.

Abbildung 57 zeigt exemplarisch das ^1H -NMR-Spektrum eines $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_B). Dabei handelt es sich um das mit Ethyljodid quaternisierte Basispolymer JH80.

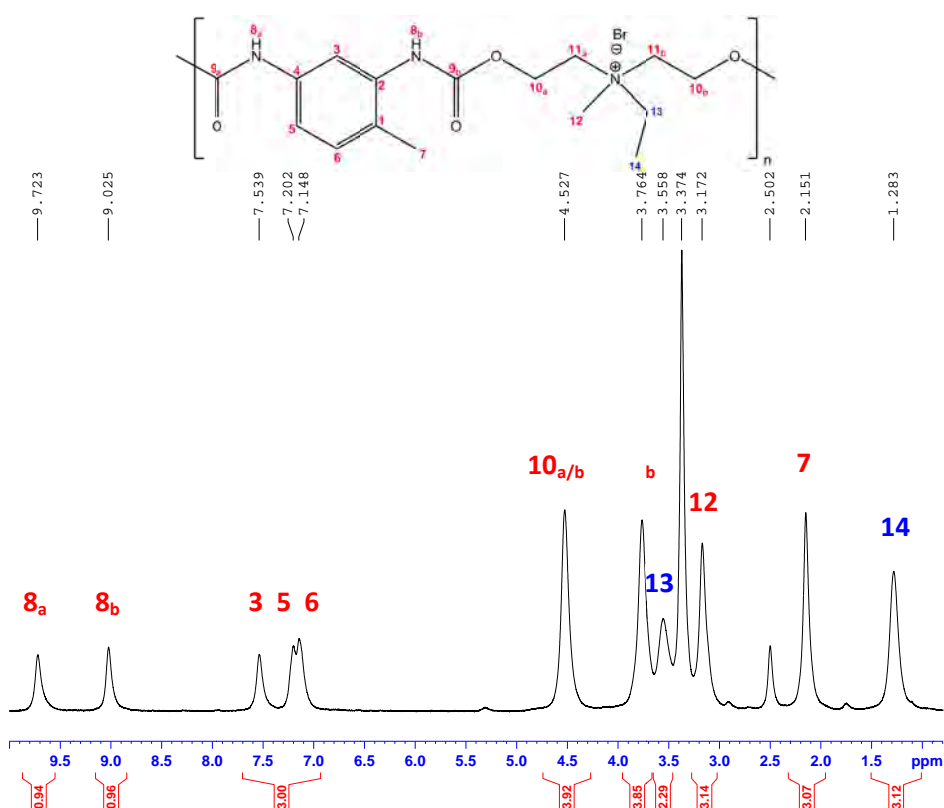


Abbildung 57: ^1H -NMR Spektrum von $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_B) in d_6 -DMSO. Der Peak bei 2,50 ppm entspricht dem Lösungsmittelsignal. Der Peak bei 3,37 ppm kann Wasser aus dem Lösungsmittel zugeordnet werden.

Die aromatischen Protonen C3H (7,54 ppm), C5H (7,20 ppm) und C6H (7,15 ppm) sowie die Methylgruppe C7H₃ (2,15 ppm) am Aromaten sind im Vergleich zum Basispolymer kaum verschoben (vgl. Abbildung 37). Die N8_{a/b}H-Protonen (9,72 ppm und 9,03 ppm) der Urethanfunktion hingegen sind wie auch die Protonen C10_{a/b}H₂ (4,53 ppm) leicht tieffeldverschoben, obwohl sie nicht in direkter Nachbarschaft zum nun quartären Stickstoff liegen. Die Protonen in α -Position zum quartären Zentrum - C11_{a/b}H₂ (3,76 ppm) und C12H₃ (3,17 ppm)- zeigen eine starke Tieffeldverschiebung von ca. 1 ppm.

Trotz aggressiver Reaktionsbedingungen durch hohen Überschuss an Alkylierungsreagenz, lange Reaktionszeiten und hohe Reaktionstemperatur zeigt das ¹H-Spektrum keine Hinweise auf eine Alkylierung der Urethanfunktionen. Das Integralverhältnis der Signale des eingeführten Alkylrestes (C13H₂ 3,56 ppm, C14H₃ 1,28 ppm) zu denen der aromatischen Protonen (C3H 7,54 ppm, C5H 7,20 ppm, C6H 7,15 ppm) bestätigt die gewünschte vollständige Quaternisierung des tertiären Amins.

Da es sich bei der Reaktion um eine polymeranaloge Umsetzung handelte, sollte sich das Molekulargewicht des Polymers besonders bei kurzen eingefügten Alkylresten kaum verändert haben.

Zunächst muss erwähnt werden, dass die GPC-Messung des Basispolymers JH80 in reinem DMF erfolgte, während für die Messung der quaternisierten Polyurethane 5 g/L Lithiumbromid dem Laufmittel zugesetzt wurden. Durch den Zusatz des Salzes konnten Wechselwirkungen des durch Quaternisierung ionischen und daher stark polaren Polyurethans mit dem polaren Säulenmaterial (GRAM, Polyester) unterdrückt werden. Messungen der gleichen Polymere auf denselben Säulen jedoch ohne Salzzusatz lieferten aufgrund der Wechselwirkungen von Säule und Material keine aussagekräftigen Ergebnisse (vgl. Abbildung 58).

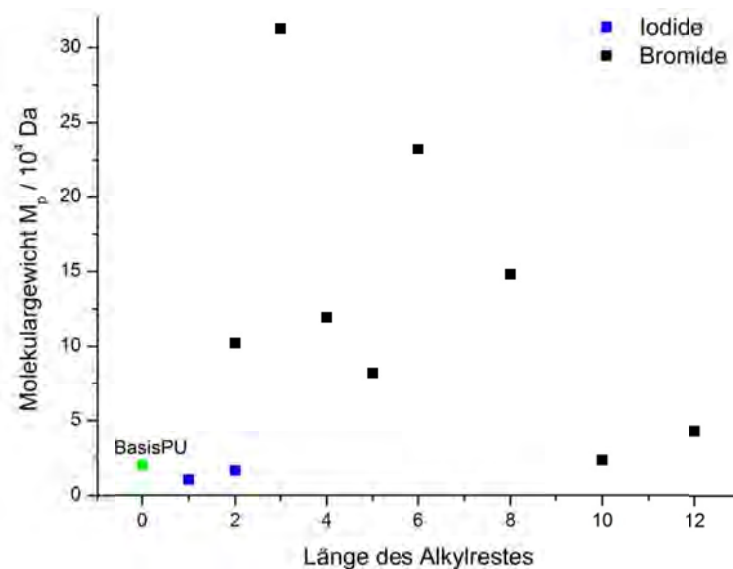


Abbildung 58: DMF-GPC ohne Salzzusatz. Molekulargewicht M_p der quaternisierten Polyurethane sowie des korrespondierenden Basispolymers in Abhängigkeit des eingeführten Alkylrestes.

Abbildung 59 zeigt im Vergleich dazu eine Auftragung des aus DMF-GPC mit Salzzusatz ermittelten Molekulargewichts M_p der quaternisierten Polyurethane der Versuchsreihe JH83 und des korrespondierenden Basispolymers JH80 in Abhängigkeit des eingeführten Alkylrestes.

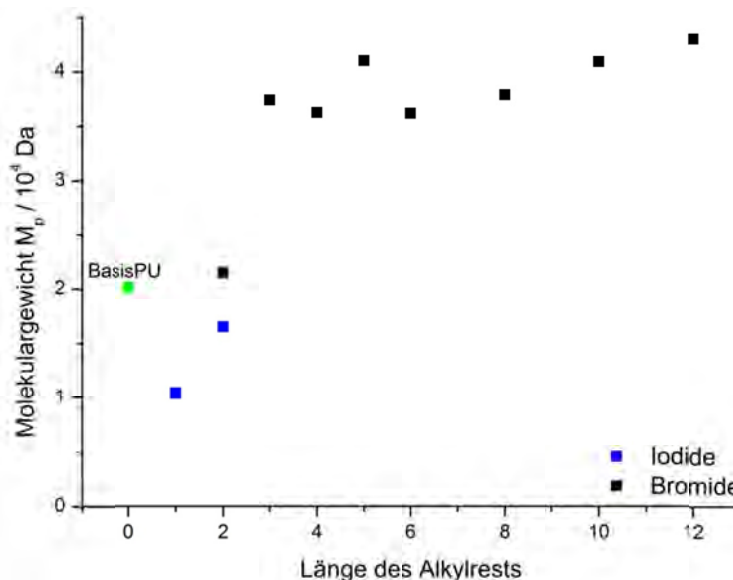


Abbildung 59: Molekulargewicht M_p der quaternisierten Polyurethane sowie des korrespondierenden Basispolymers in Abhängigkeit des eingeführten Alkylrestes.

Es zeigt sich ein allgemeiner Trend, dass das Molekulargewicht mit steigender Länge des Alkylrestes ansteigt. Auffällig sind die „Ausreißer“ bei den Propyl- bis Pentylresten, aber vor allem die Tatsache, dass die mit Alkylidiodid quaternisierten Polyurethane ein geringeres Molekulargewicht aufzuweisen scheinen als das Basispolymer. Diese Abweichungen sind darauf zurückzuführen, dass es sich bei der Gelpermeationschromatographie nur um eine Relativmethode handelt und auch trotz der Verwendung eines LiBr/DMF-Eluenten der Einfluss des Gegenions sowie der Kettenstruktur des Polymers nicht vernachlässigt werden kann.

Die mechanischen Eigenschaften der quaternisierten Polyurethane wurden mit Hilfe von DSC, Härtemessungen an Filmen aus Lösung und Zug/Dehnungsexperimenten untersucht.

Die Differentialthermokalorimetrie (Abbildung 60) zeigte wie schon im Fall der Basispolymere keine Schmelzpunkte der quaternisierten Polyurethane unterhalb der einsetzenden Zersetzung bei ca. 200 °C (TGA). Es konnten jedoch für alle Derivate Glaspunkte T_g ermittelt werden. Im Vergleich zum Basispolymer liegt der Glaspunkt der quaternisierten Polymere aufgrund ionischer Wechselwirkungen um 50 °C bis 80 °C höher.

Außerdem wird aus Abbildung 60 deutlich, dass der Glaspunkt T_g der quaternisierten Polyurethane mit steigender Kettenlänge des eingeführten Alkylrestes fällt. Dies ist in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Trend, dass der Glaspunkt eines Polymers mit der Länge der linearen Seitenketten sinkt.^[17] Für Kettenlängen über $-C_6H_{13}$ ist kein weiter erhöhender Einfluss auf den Glaspunkt T_g des quaternisierten Polyurethans zu beobachten.

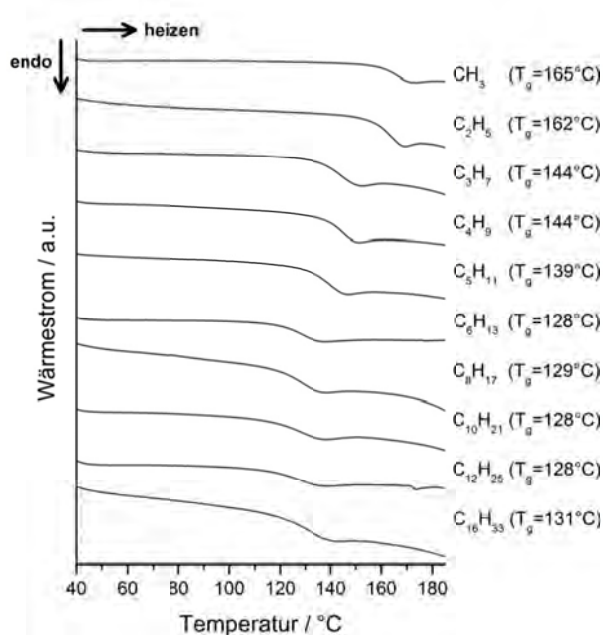


Abbildung 60: DSC-Kurven der quaternisierten Polyurethane mit verschiedenen Alkylresten.

Zur Bestimmung der Härte der quaternisierten Polyurethane wurden Lösungen der Polymere in DMF ($c = 0,03 \text{ g/mL}$) hergestellt und daraus Filme gegossen. Nach sorgfältiger Trocknung wurde die Härte der erhaltenen Filme nach Vickers bestimmt. Dabei wird bei einer festgelegten Prüfkraft eine gleichseitige Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von 136° in den Film eingedrückt. Die Eindruckoberfläche kann aus der Länge der Diagonalen des bleibenden Eindrucks errechnet werden. Das Verhältnis von Prüfkraft (in pound) zur Eindruckoberfläche (in mm^2) ergibt multipliziert mit dem Faktor 0,1891 die Vickershärte HV. Die erhaltenen Werte werden durch Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9: Nach Vickers ermittelte Härten der Filme der quaternisierten Polyurethane aus DMF-Lösung.

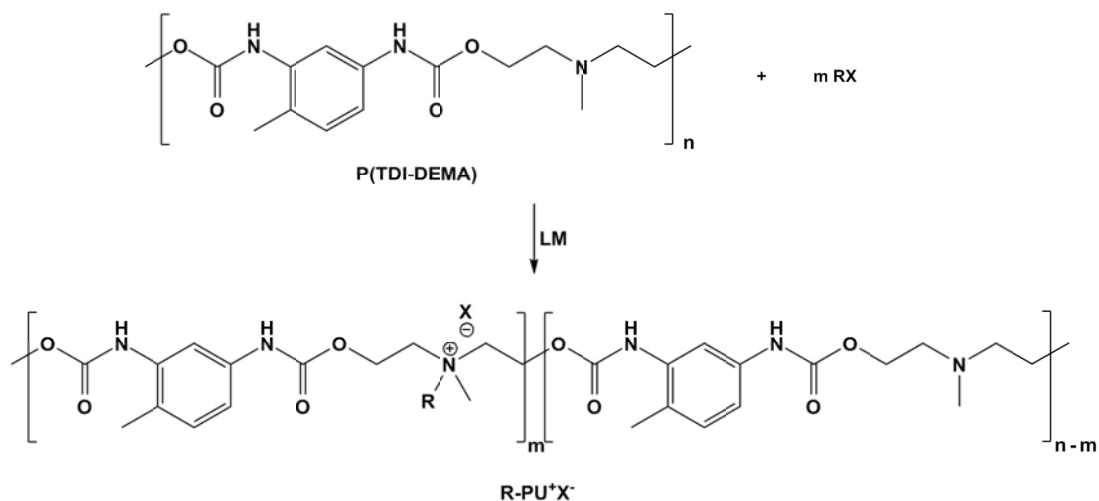
QPU	Probe	Härte /HV
CH ₃ -PU ⁺ I ⁻	JH83_F	31,8
C ₂ H ₅ -PU ⁺ I ⁻	JH83_B	34,2
C ₂ H ₅ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_C	27,5
C ₃ H ₇ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_A	37,7
C ₄ H ₉ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_K	33,6
C ₅ H ₁₁ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_H	31,6
C ₆ H ₁₃ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_D	---*
C ₈ H ₁₇ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_G	34,8
C ₁₀ H ₂₁ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_E	28,3
C ₁₂ H ₂₅ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_I	---*
P(TDI-DEMA)	JH80	---**

*bricht **zu weich

Im Gegensatz zum Glaspunkt der Polymere zeigt die Härte der Filme keinen eindeutigen Trend mit steigender Länge der eingeführten Alkylkette. Die Filme sind insgesamt sehr spröde, so dass zum Teil eine Messung der Härte gar nicht möglich war. Die Messwerte liegen im Vergleich zu Standardpolymeren wie Polystyrol (21 HV) und Polymethylmethacrylat (20 HV) relativ hoch. ^[212, 213] Ein quantitativer Vergleich mit dem unquaternisierten Basispolymer ist nicht möglich, da die aus P(TDI-DEMA) hergestellten Filme zu weich für die Messung der Vickers-Härte waren. Auch bei den Zug-Dehnungsmessungen zeichnen sich die quaternisierten Polyurethane durch Sprödigkeit und Härte aus. In den meisten Fällen konnten keine Proben für die Messungen aus den Filmen gestanzt werden, ohne dass die Filme zerbrachen. Die Probe von C₆H₁₃-PU⁺Br⁻ wurde aus einem nicht vollständig getrockneten Film ausgestanzt und in Knochenform nachträglich getrocknet. Diese Probe zeigte eine Reißdehnung von 5%.

Es gab bei den Untersuchungen der thermischen und mechanischen Eigenschaften der quaternisierten Polyurethane keine Hinweise auf eine Plastifizierung der Polymere, wie sie für die Basispolymere beobachtet wurden.

5.2.2 Teilweise Quaternisierung



Reaktionsschema 6: Teilweise Quaternisierung des Basispolymers P(TDI-DEMA) mit Alkylhalogeniden RX.

Die Synthese der teilweise quaternisierten Polyurethane erfolgte wie auch die vollständige Quaternisierung durch Alkylierung der tertiären Aminfunktion mit Alkylhalogeniden. Um einen unvollständigen Umsatz der Alkylierungsreaktion zu erreichen, wurde das Alkylhalogenid im Unterschuss zugeetzt bzw. Reaktionszeit und -temperatur erniedrigt.

Der Grad der erhaltenen Quaternisierung wurde ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt. Abbildung 61 zeigt exemplarisch das ^1H -NMR-Spektrum eines vollständig mit Pentylbromid quaternisierten Polyurethans und des Basispolymers im Vergleich zu Derivaten mit verschiedenen Anteilen quaternisierter Aminfunktionen.

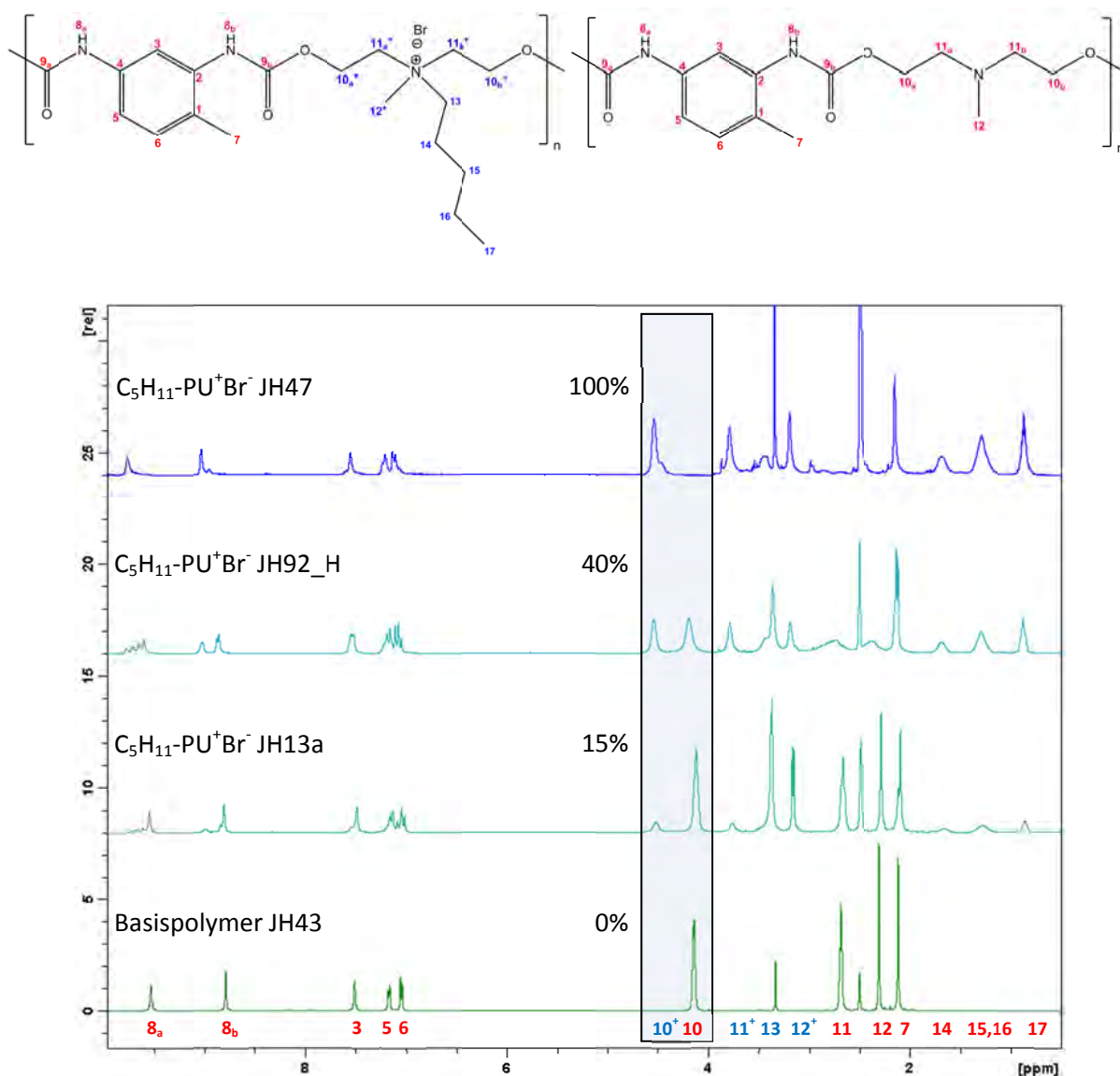


Abbildung 61: ^1H -NMR Spektren von $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ in verschiedenen Quaternisierungsgraden sowie dem Basispolymer P(TDI-DEMA) als Referenz in d_6 -DMSO.

Der Quaternisierungsgrad wurde aus dem Verhältnis der Integrale der Protonensignale 10 (4,14 ppm) und 10^+ (4,54 ppm) ermittelt. Die erhaltenen Werte für die verschiedenen Polymere sowie die entsprechenden Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Quaternisierungsgrade und experimentelle Daten der Teilquaternisierungen. Reaktionsbedingungen: DMF, 70°C, 72 h.

QPU	Probe	R-X /Äq	Quaternisierung /mol%
C ₅ H ₁₁ -PU ⁺ Br ⁻	JH13a	0,4	15,2
	JH92H	2	39,6
CH ₃ -PU ⁺ I ⁻	JH97A	0,1	3,1
	JH99B	0,2	18,3
	JH97B	0,3	21,9
	JH99D	0,4	31,1
	JH97C	0,5	48,4
	JH97D	0,7	59,1
	JH92E	1,0	81,7

Die teilquaternisierten CH₃-PU⁺I⁻ wurden mit Hilfe der Differentialkalorimetrie thermoanalytisch untersucht. Abbildung 62 zeigt die jeweils aus dem zweiten Heizsegment ermittelten Glaspunkte T_g der teilquaternisierten CH₃-PU⁺I⁻ in Abhängigkeit vom Quaternisierungsgrad.

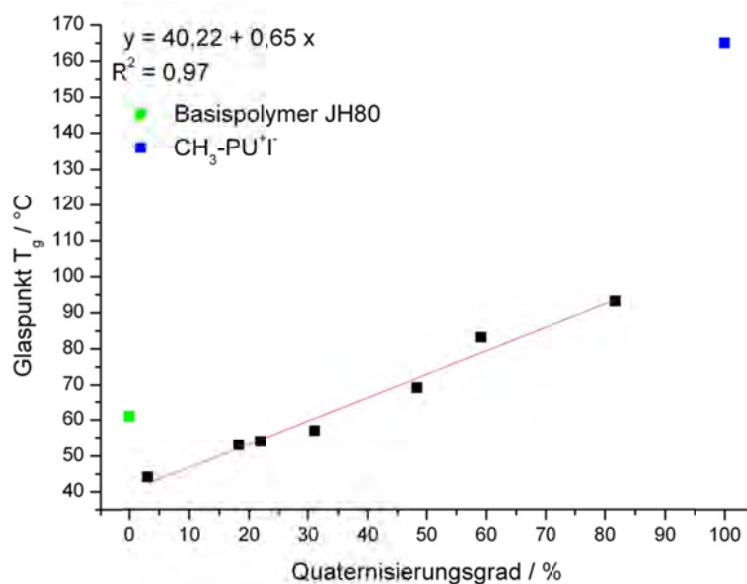


Abbildung 62: Glaspunkte T_g der teilquaternisierten CH₃-PU⁺I⁻ in Abhängigkeit vom Quaternisierungsgrad

Der Glaspunkt T_g steigt wie zu erwarten mit dem Anteil quaternisierter Gruppen bzw. ionischer Wechselwirkungen im Polyurethan an. Ein streng/ideal linearer Zusammenhang ist jedoch nicht über den gesamten Bereich zu beobachten. Besonders auffällig ist, dass der Glaspunkt T_g des entsprechenden Basispolymers wesentlich höher liegt als der Glaspunkt des nur zu ca. 3% quaternisierten Derivats. Die Ursache könnte in der Erhöhung der Kettensegmentbeweglichkeit durch den Einfluss der bei der Quaternisierung eingefügten Methylgruppe im Polymerrückgrat liegen. Allerdings sollte mit Erhöhung des Quaternisierungsgrades eine Versteifung des Polymerrückgrats durch steigende ionische Wechselwirkungen in den Vordergrund treten. Zwar steigt der Glaspunkt innerhalb der Reihe der teilquaternisierten Polymere annähernd linear an, doch liegt der Glaspunkt des vollständig quaternisierten $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ sehr viel höher als nach dem Verlauf der Glasübergangstemperaturen mit dem Anteil quaternisierter Gruppen zu erwarten. Wie im Fall der Basispolymere könnte auch hier die Ursache in einem Plastifizierungseffekt durch geringe Wassermengen in den Polymeren sein.

Über die mechanischen Eigenschaften der teilweise quaternisierten Polyurethane können an dieser Stelle nur qualitative Aussagen erfolgen. Eine quantitative Bestimmung der Härte nach Vickers war nicht möglich, da die aus DMF-Lösung hergestellten Filme eine deutlich zu geringe Härte für die verwendete Messapparatur aufwiesen. Verglichen mit den vollständig quaternisierten Derivaten sind die teilquaternisierten deutlich weicher. Diese Beobachtung stimmt mit den unterschiedlichen Glaspunkten der vollständig und teilweise quaternisierten Polyurethane überein.

5.3 Dispersion der QPU

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit war das Verarbeiten von Polyurethanen mit quartären Ammoniumfunktionen aus wässrigen Medien. Im Folgenden soll die Herstellung sekundärer Dispersionen aus den synthetisierten quaternisierten Polyurethanen ohne sowie mit Zusatz von Additiven erläutert werden.

5.3.1 Stabilisierung von Dispersionen

Aufgrund der hohen Oberflächenenergie der Teilchen sind kolloidale Systeme wie Dispersionen thermodynamisch instabil, jedoch können sie eine kinetische Stabilität aufweisen. Derjaguin, Landau und Overbeek entwickelten in den Jahren 1939 bis 1945 die so genannte DLVO-Theorie zur Erklärung der Stabilisierung von kolloidalen Systemen.^[214]

Nach der DLVO-Theorie hängt die Stabilität eines Partikels in einer Dispersion von der potentiellen Energie V ab.

$$V = V_a + V_r \quad (4)$$

V setzt sich aus mehreren Faktoren zusammen, von denen jedoch nur die van der Waals Anziehung V_a

$$V_a = -\frac{A}{12\pi D^2} \quad (5)$$

mit der Hamakerkonstanten A und dem Abstand D der Partikel sowie die elektrische Doppelschicht Repulsion V_r

$$V_r = 2\pi\epsilon a\zeta^2 e^{-\kappa D} \quad (6)$$

mit dem Partikelradius a , der Lösungsmittelpermeabilität π , einer Funktion κ der ionischen Zusammensetzung und dem zeta-Potential ζ eine bedeutende Rolle spielen. Die Summe der attraktiven und repulsiven Kräfte bestimmt die Stabilität des kolloidalen Systems.

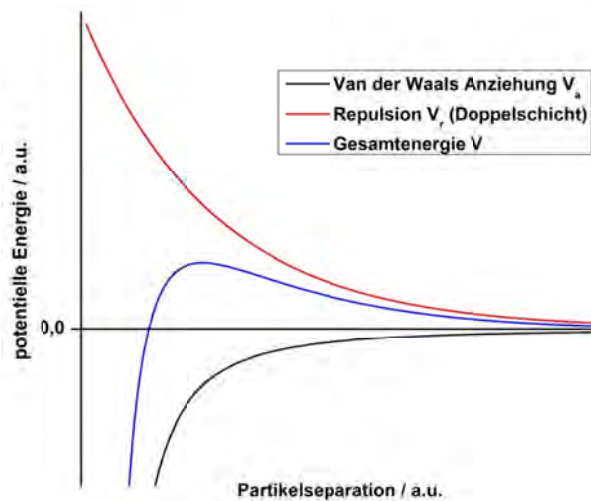


Abbildung 63: Potentielle Energie V als Summe der Repulsion V_r und Attraktion V_a .

Eine aus der repulsiven Kraft resultierende Energiebarriere verhindert, dass zwei Partikel sich einander nähern und koagulieren. Treffen die Partikel jedoch mit genügend hoher kinetischer Energie aufeinander um diese Energiebarriere zu überschreiten, zieht die attraktive Kraft die Partikel zusammen und bewirkt eine irreversible Adhäsion der Partikel.

Um ein stabiles kolloidales System zu erhalten, muss die repulsive Kraft dominieren. Es existieren zwei unterschiedliche Mechanismen der Stabilisierung von Dispersionen, zum einen die sterische, zum anderen die elektrostatische Repulsion.

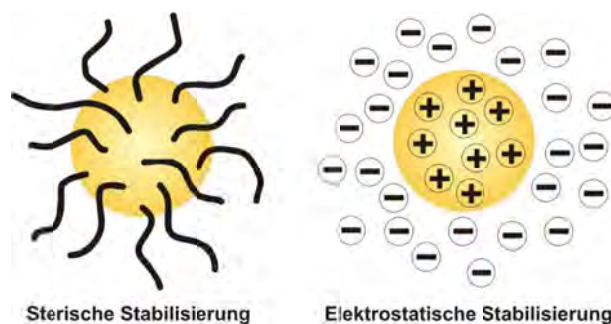


Abbildung 64: sterische und elektrostatische Stabilisierung von Partikeln.

sterische Stabilisierung

Zur sterischen Stabilisierung von Kolloiden werden Polymere an der Oberfläche des Partikels adsorbiert oder auch kovalent gebunden. Ist das verwendete Lösungsmittel ein gutes Lösungsmittel für das betreffende Polymer, kann die aus dem Polymer gebildete Schutzschicht um den Partikel nur schlecht komprimiert werden. Bei Annäherung der Partikel bildet sich eine zusätzliche sterische Repulsion der Polymerschichten aus. Die Partikel können nicht aufeinander treffen und werden somit stabilisiert.

elektrostatische Stabilisierung und ζ -Potential

Die meisten kolloidalen Dispersionen in wässrigen Medien tragen eine elektrische Ladung z.B. durch Ionisierung der Partikeloberfläche oder Adsorption geladener Spezies an der Oberfläche. Diese Ausbildung einer elektrischen Oberflächenladung beeinflusst die Verteilung der Ionen in der direkten Umgebung der Partikel. Es bildet sich eine so genannte elektrische Doppelschicht durch eine feste Anbindung von Gegenionen an die geladene Oberfläche (Stern-Schicht). An die Schicht aus fest gebundenen Gegenionen schließt sich eine immer diffuser werdende Schicht weniger stark assoziierter Ionen an. Innerhalb dieser diffusen Schicht existiert eine Grenze in der die Partikel und Ionen eine stabile Einheit bilden. D.h., bei einer Bewegung des Partikels, z.B. durch Brownsche Molekularbewegung, bewegen sich die Ionen innerhalb dieser Grenze mit dem Partikel mit. Die Ionen jenseits der Grenze wandern nicht mit. Diese Grenze wird als hydrodynamische Scherebene und ihr Potential als ζ -Potential bezeichnet.

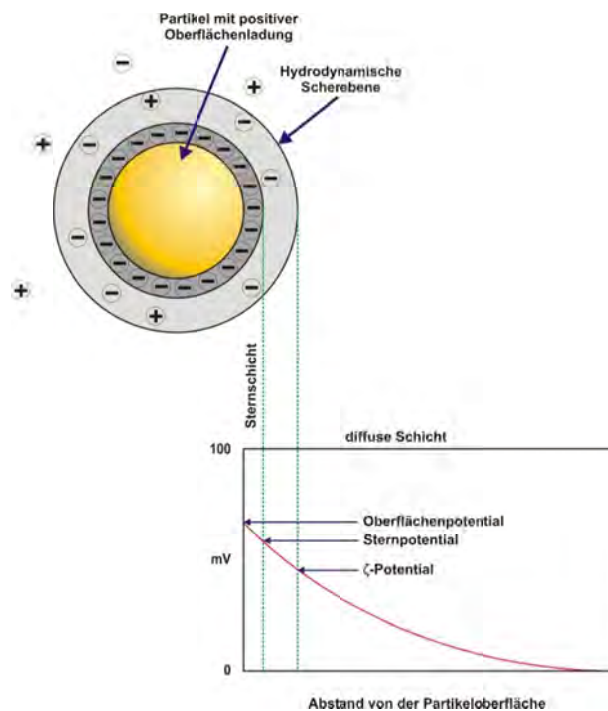


Abbildung 65: Stern-Doppelschicht und ζ -Potential.

Nicht die Ladung bzw. das Potential der eigentlichen Partikeloberfläche, sondern das ζ -Potential an der hydrodynamischen Scherebene bestimmt die Eigenschaften der Partikel wie die Bewegung im elektrischen Feld (Elektrophorese) oder auch die Stabilität der Dispersion. Die Größe des ζ -Potentials gibt einen Hinweis auf die Stabilität des kolloidalen Systems. Haben alle Partikel ein stark positives oder stark negatives ζ -Potential, werden sie sich gegenseitig abstoßen und daher nicht koagulieren. Bei wenig positiven oder wenig negativen ζ -Potentialen der Partikel existiert keine ausreichend hohe Kraft die Partikel voneinander getrennt zu halten, sie können koagulieren. Im Allgemeinen gilt als Grenze zwischen einer stabilen und einer instabilen Dispersion ein Wert von +30 mV bzw. -30 mV für das ζ -Potential. Wenn die Dichte der Partikel weit höher ist als die des Dispersionsmediums, können diese dennoch sedimentieren.

Das ζ -Potential ist von verschiedenen Parametern des Systems abhängig. Durch Erniedrigung bzw. Erhöhung des pH-Wertes eines Systems mit stark negativem bzw. positivem ζ -Potential wird die Ladung der hydrodynamischen Scherebene und damit das ζ -Potential reduziert, die Dispersion wird instabil. Nach Überschreitung des isoelektrischen Punktes, an dem keine Nettoladung mehr vorliegt, wird die Ladung der hydrodynamischen Scherebene bzw. das ζ -Potential wieder erhöht und es kann wieder eine stabile Dispersion erreicht werden (Abbildung 66).

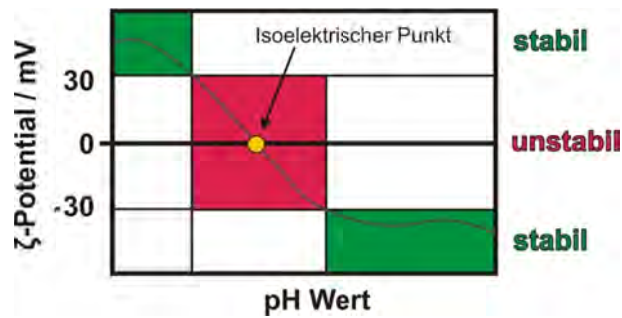


Abbildung 66: Abhängigkeit des ζ -Potentials vom pH-Wert.

Die Ionenstärke des Systems hat ebenfalls einen großen Einfluss auf das ζ -Potential. Die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht ist abhängig von der Konzentration der Ionen in der Lösung. Je höher die Ionenstärke ist, desto geringer ausgeprägt ist die Doppelschicht. Die van-der-Waals Attraktion kann die Abstoßung der Partikel überkompensieren. Falls das Potentialmaximum dadurch geringer wird als die thermische Energie, koaguliert die Dispersion.

5.3.2 Thermosensitivität

Polymerlösungen können zwei verschiedene Arten von Temperatursensitivität aufweisen. Aus dem Alltag ist bekannt, dass sich niedermolekulare Substanzen meist mit steigender Temperatur besser lösen. Dabei kann, auch für Polymere, eine kritische Temperatur existieren, die zunächst überschritten werden muss, um das Auflösen der Substanz bzw. des Polymers überhaupt möglich zu machen. Bei Systemen mit einer solchen oberen kritischen Entmischungstemperatur (UCST, *engl.* upper critical solution temperature) liegt das Substanz/Lösungsmittel-Gemisch unterhalb der kritischen Temperatur zweiphasig vor und geht bei Überschreiten der UCST in ein einphasiges System, die Lösung, über (vgl. Abbildung 67). Das umgekehrte Phänomen, d.h. die Phasenseparation einer Lösung oberhalb einer kritischen Temperatur, der so genannten unteren kritischen Entmischungstemperatur (LCST, *engl.* lower critical solution temperature), ist ebenfalls für Polymere bekannt. Das prominenteste Beispiel ist hier Poly(*N*-isopropylacrylamid).^[215-217]

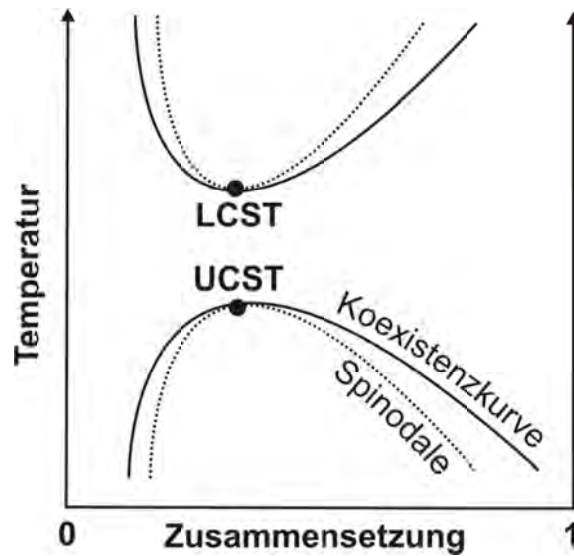


Abbildung 67: allgemeines Phasendiagramm von Polymerlösungen.

LCST- und UCST-Verhalten können durch eine Veränderung des Hydratationsverhaltens des Polymers bzw. der Konkurrenz verschiedener Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden. Durch Temperaturänderung werden die intra- oder intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen des Polymers gegenüber der Solvation durch Wasser- oder andere Lösungsmittelmoleküle bevorzugt bzw. aufgegeben. Die Thermodynamik erklärt diese Vorgänge mit der Balance entropischer Effekte durch den Auflösungsprozess an sich bzw. den geordneten Zustand der Wassermoleküle in der Umgebung des Polymers und enthalpische Effekte beruhend auf der Balance zwischen intra- und intermolekularen Kräften. Der Übergang vom einphasigen zum zweiphasigen System bzw. umgekehrt ist verbunden mit einem Übergang der Polymerstruktur vom Knäuel zur Kugel (engl. „coil-to-globule“).

5.3.3 Herstellung und Charakterisierung

Um Dispersionen der QPU zu erhalten, wurden diese zunächst in verschiedenen Gewichtsanteilen in entionisiertem Wasser bei hoher Temperatur (98 °C) gelöst. Die erhaltenen klaren Lösungen wurden beim Abkühlen auf Raumtemperatur trüb, es bildete sich eine stabile, milchige Dispersion des entsprechenden Polymers.

Die Herstellung der wässrigen Polyurethandispersionen durch Auflösen in heißem Wasser und Ausfallen beim Abkühlen, d.h. der Ausnutzung der oberen kritischen Entmischungstemperatur (s.u.) ist weitaus einfacher als die klassischen Verfahren, wie z.B. der „solvent-displacement“-Prozess.^[228] Um sekundäre Dispersionen herzustellen, müssen meist Additive, z.B. Tenside zugegeben werden. Außerdem ist es häufig notwendig besondere Mischungsmethoden, wie Ultraschall, Hochgeschwindigkeitsrührer oder Homogenisation, anzuwenden um möglichst kleine Partikelgrößen zu erreichen.^[229] Eine der bekanntesten und ältesten Methoden in der Polyurethanchemie zur Herstellung wässriger Dispersionen ist der Acetonprozess.^[230] Dabei wird eine Lösung des entsprechenden Polyurethans in organischen Lösungsmitteln wie Aceton oder Tetrahydrofuran hergestellt, anschließend die Dispersion durch Zugabe von Wasser erzeugt und das organische Lösungsmittel zum Schluss durch Destillation entfernt. Dieser Prozess beschränkt sich daher auf Polyurethane, die in organischen Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt unterhalb dem des Wassers löslich sind. Außerdem sind meist große und damit unökonomische bzw. unökologische Mengen des organischen Lösungsmittels notwendig.

Tabelle 11 fasst die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Lösungs- und Dispersionsversuche in Abhängigkeit der Länge des Alkylrestes bzw. des Gewichtsanteils des Polymers in der Lösung/Dispersion zusammen.

Tabelle 11: Dispersionsversuche der quaternisierten Polyurethane (Versuchsreihe JH103).
+: löslich -: unlöslich ‡: Dispersion *: fällt gelartig aus.

R-PU ⁺ X ⁻	PU	c(PU) /Gew%	Löslich- keit	Dispersion
CH ₃ -PU ⁺ I ⁻	JH83_F	1	+	‡
		2	+	‡
		5	+	‡
		10	-	
C ₂ H ₅ -PU ⁺ I ⁻	JH92_C	1	+	‡
		2	+	‡
		5	-	
C ₂ H ₅ -PU ⁺ Br ⁻	JH92_B	≤ 10	+	
		30	+	*
C ₃ H ₇ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_A	≤ 10	+	
		30	+	*
C ₄ H ₉ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_K	1	+	
		> 1 ≤ 10	+	‡
		> 10	-	
C ₅ H ₁₁ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_H	1	+	‡
		2	+	‡
		5	+	‡
		10	-	
C ₆ H ₁₃ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_D	1	+	‡
		2	+	‡
		5	+	‡
		10	-	
C ₈ H ₁₇ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_G	1	-	
C ₁₀ H ₂₁ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_E	1	-	
C ₁₂ H ₂₅ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_I	1	-	

Mit steigender Länge des Alkylrestes und damit steigender Hydrophobie nimmt die Tendenz zur Auflösung der QPU ab. Während das mit Ethylbromid quaternisierte Derivat noch in Gewichtsanteilen von 30 % gelöst werden kann, sind es beim Hexylbromid nur noch 5 Gew%. Es fällt auf, dass die QPUe mit Iodid als Gegenion trotz kurzer Alkylkette ebenfalls nur in geringen Anteilen von 5 Gew% gelöst werden können. Von den erhaltenen Lösungen bilden die mit Iodidgegenion sowie die Bromidderivate mit längeren Alkylketten ($\geq C_4H_9$) beim Abkühlen milchige Dispersionen. Die Ethyl- und Propylbromidderivate hingegen bilden auch bei Raumtemperatur keine Dispersion. Die Lösungen mit niedrigen Gewichtsanteilen (≤ 5 Gew%) bleiben in Lösung, die mit hohen Anteilen (>10 Gew%) fallen gelartig aus.

Die Dispersionen der Versuchsreihe JH103 (vgl. Tabelle 11) wurden nur aus dem zu dispergierenden QPU und entionisiertem Wasser hergestellt. Es wurde in einer weiteren Versuchsreihe untersucht, ob durch die Zugabe von Polyvinylalkohol (PVA) als zusätzlichem sterischem Stabilisator noch höhere Gewichtsanteile dispergiert werden können. Dabei sind zwei Varianten möglich. Zunächst kann PVA in Pulverform zusammen mit dem QPU Pulver unter Erhitzen auf ≥ 98 °C in Lösung gebracht werden. Alternativ können die Lösungen separat hergestellt werden und nach Mischen bei Raumtemperatur durch erneutes Erhitzen und anschließendes Abkühlen zur Dispersion gebracht werden. Tabelle 12 zeigt die experimentellen Daten exemplarisch für $C_2H_5-PU^+I^-$ (Proben a, b) und $C_{12}H_{25}-PU^+Br^-$ (Probe I).

Tabelle 12: Dispersion von JH92_C mit PVA als Dispergierhilfe. Versuchsreihe JH104.

Probe	QPU /mg	PVA /mg	H ₂ O /mL	PVA-Lsg (10 Gew%) / g	c(QPU) /Gew%	c(PVA) /Gew%
a	50	30	0,42	---	10	6
b	30	---	0,07	0,2	10	6
I	20	---	---	0,98	2	9,8

Beide Möglichkeiten lieferten stabile milchige Dispersionen mit 10 Gew% $C_2H_5-PU^+I^-$ beim Abkühlen auf Raumtemperatur. Ohne PVA ist eine so hohe Konzentration des QPU nicht löslich. Im Gegensatz zu den Dispersionen ohne Dispergierhilfe zeigten die PVA-haltigen Dispersionen jedoch eine deutlich erhöhte Viskosität. In einer Lösung aus PVA in Wasser (10 Gew%) können auch quaternisierte Polyurethane, die in reinem Wasser nicht löslich bzw. dispergierbar sind, z.B. $C_{12}H_{25}-PU^+Br^-$, zumindest in

geringen Gewichtsanteilen (ca. 2 Gew%) analog zu den quaternisierten Polyurethanen mit kurzen Seitenketten dispergiert werden.

Die Größe der gebildeten Partikel wurde mit Hilfe von Dynamischer Lichtstreuung (DLS) für verschiedene Konzentrationen der wässrigen Dispersionen bestimmt. Abbildung 68 zeigt exemplarisch die erhaltenen Messkurven für Dispersionen von $C_5H_{11}-PU^+Br^-$.

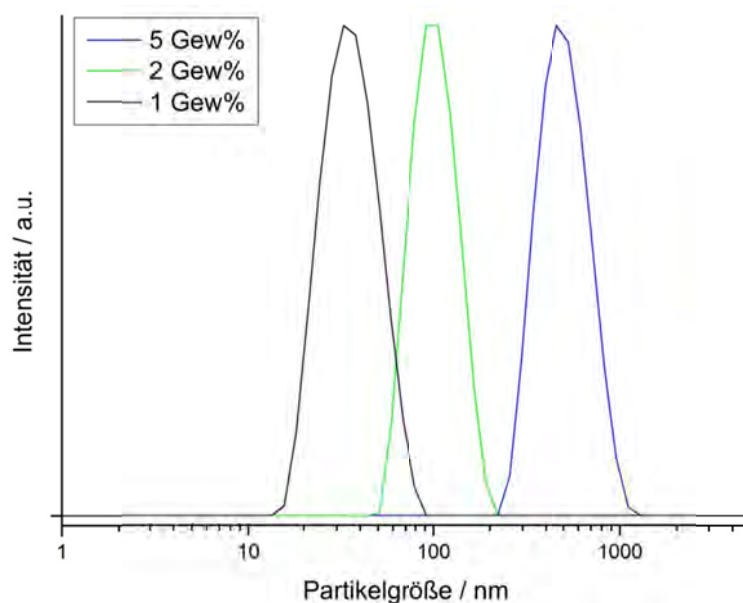


Abbildung 68: Messkurven der dynamischen Lichtstreuung für Dispersionen von $C_5H_{11}-PU^+Br^-$ bei verschiedenen Konzentrationen.

Mit steigender Konzentration des Polymers in der Lösung steigt die Größe der bei der Abkühlung gebildeten Partikel an. Je mehr Polymer in der Umgebung des wachsenden Keims ist, desto besser kann der Partikel wachsen. In Abbildung 69 sind die aus der DLS erhaltenen Partikelgrößen für alle erhaltenen Dispersionen zusammengefasst.

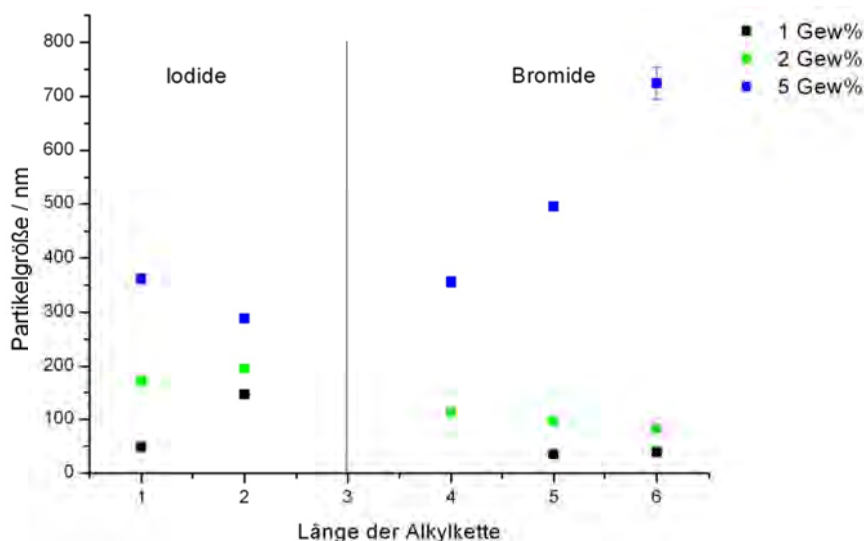


Abbildung 69: Größe der Partikel in der Dispersion bei verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge

Die Partikel mit Iodidgegenion sind insgesamt deutlich größer als die Partikel mit Bromidgegenion. Die $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{Br}^-$ und $\text{C}_3\text{H}_7\text{-PU}^+\text{Br}^-$ bilden im betrachteten Konzentrationsbereich keine Dispersionen, sondern klare Lösungen, während die $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$ bereits Partikel zwischen 50 nm und fast 400 nm Größe ausbilden. Es ist kein eindeutiger Trend für eine Abhängigkeit der Partikelgröße von der Länge der Alkylseitenkette bei den verschiedenen Konzentrationen der Polyurethane zu erkennen. Für die höchste Konzentration (5 Gew%) scheint für die Iodide sowie die Bromide je ein gegenläufiger Trend zu den niedrigeren Konzentrationen vorzuliegen. Aus Abbildung 69 geht jedoch deutlich hervor, dass alle untersuchten Partikelarten in verschiedenen Konzentrationen Dispersionen von Partikeln mit Größen unterhalb von 1 μm und bis auf eine Ausnahme unterhalb von ca. 500 nm ausbilden. Damit sind alle Dispersionen für eine Verarbeitung aus wässriger Dispersion mit Hilfe von Elektrosponnen geeignet. Weiterführende Untersuchungen, z.B. durch Herstellung der Dispersion bei einer definierten Abkühlrate der Lösung, könnten genauere Hinweise auf eine Abhängigkeit der Partikelgröße von der Seitenkettenlänge des Polymers liefern. Diese sind jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Abbildung 70 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von bei Raumtemperatur getrockneten Dispersionen von $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_F) mit verschiedenen Konzentrationen. Die Aufnahme (A) der stark verdünnten Dispersion (ca. 0,01 Gew%) bestätigt die durch DLS bestimmte Größe der Partikel von ca.

50 nm. Schon in dieser Aufnahme aber auch in der weiteren Aufnahme (B) der unverdünnten Dispersion (1 Gew%) wird deutlich, dass die Partikel beim Eintrocknen der Dispersion bei Raumtemperatur trotz des immens hohen Glaspunktes T_g von 165 °C des Polymers verschmelzen und eine filmartige Oberfläche bilden.

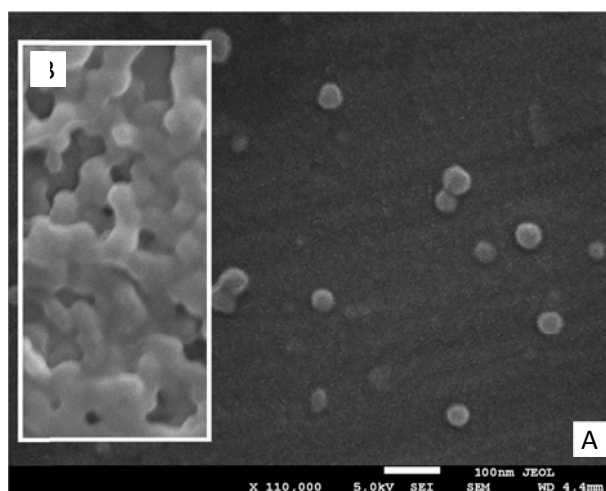


Abbildung 70: Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Dispersion von $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$, A: 1 Gew%, B: ca. 0,01 Gew% (JH83_F).

Aus der Literatur ist für Polyurethandispersionen bekannt, dass hydrophile Segmente, wie z.B. ionische Gruppen, in wässriger Umgebung plastifiziert werden und die Filmbildungstemperatur aus der wässrigen Dispersion daher auch deutlich unterhalb der Glastemperatur des Polymers liegen kann.^[218-221]

Neben der Größe der Partikel in einer Dispersion ist deren Stabilität eine wichtige Kenngröße. Wie in Abschnitt 5.3.1 erläutert, hängt die Stabilität einer Dispersion unter anderem vom ζ -Potential der Partikel ab. Die Messung des ζ -Potentials erfolgt durch die so genannte Laser Doppler Elektrophorese. Die dabei für die verschiedenen Partikeldispersionen erhaltenen ζ -Potentiale sind in Abbildung 71 in Abhängigkeit der Konzentration der Dispersion sowie der Länge der Alkylseitenkette dargestellt.

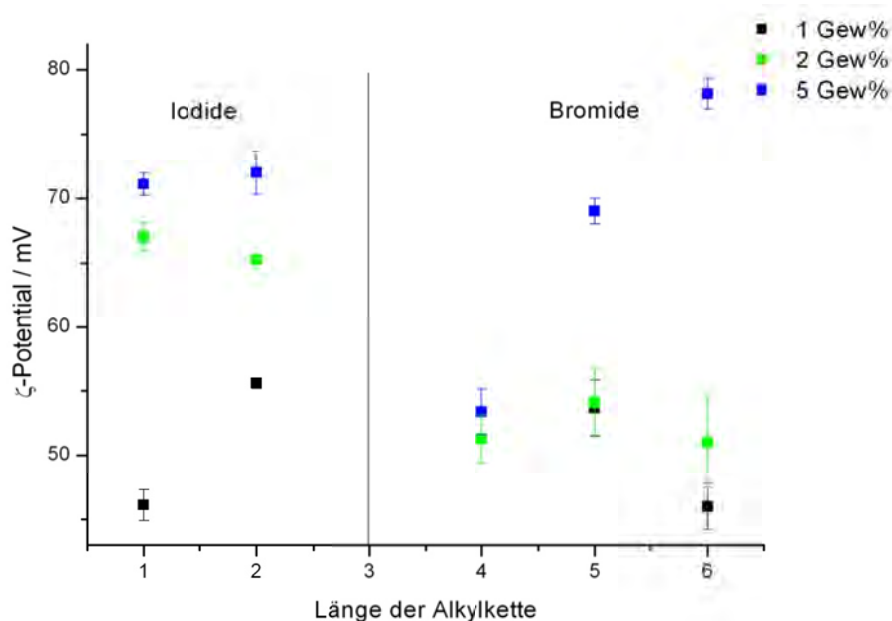


Abbildung 71: ζ -Potential der Partikel in der Dispersion bei verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge.

Wie auch bei der Größe der Partikel zeigt sich außer einer Erhöhung des ζ -Potentials mit der Konzentration der jeweiligen Dispersion ansonsten kein eindeutiger Trend. Die ζ -Potentiale aller untersuchten Dispersionen liegen jedoch deutlich über dem Richtwert von 30 mV für eine stabile Dispersion. Die Partikel stoßen sich aufgrund ihrer hohen Ladung der hydrodynamischen Scherebene stark ab und können somit nicht aggregieren, es bilden sich demnach stabile Dispersionen aus.

Abbildung 72 zeigt exemplarisch eine qualitative Untersuchung der Stabilität der Dispersionen von (A) $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (1 Gew%, JH83_F) und (B) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ (5 Gew%, JH83_H). Bei der $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ Dispersion ist, wie aufgrund des gemessenen ζ -Potentials von 46 ± 1 mV zu erwarten, innerhalb von (mindestens) 22 d keine optische Veränderung der Dispersion zu erkennen. Im Gegensatz dazu beginnt die Dispersion von $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ bereits nach 24 h zu sedimentieren. Trotz des hohen ζ -Potentials ist diese Dispersion aufgrund der relativ großen Partikel nur mäßig stabil.

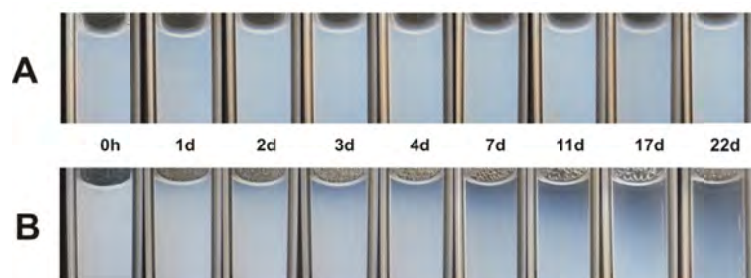


Abbildung 72: Beobachtung der Sedimentation einer Dispersion von (A) $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{Br}^-$ (JH83_F, 1 Gew%) und (B) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ (JH83_H, 5 Gew%) in Wasser.

Die durch Abkühlen einer Lösung von QPU in heißem Wasser hergestellten sekundären Dispersionen können durch erneutes Aufwärmen wieder in Lösung gebracht werden, d.h., die Polymere zeigen eine so genannte obere kritische Entmischungstemperatur (engl. UCST für „upper critical solution temperature“). Diese wurde mit Hilfe der Trübungsphotometrie untersucht. Die Dispersion wird dazu auf 90 °C aufgeheizt, anschließend mit konstanter Kühlrate (1 °C/min) auf 2 °C abgekühlt und dann mit einer konstanten Heizrate (1 °C/min) wieder auf 90 °C aufgeheizt. Dabei wird die Intensität eines die Probe durchdringenden Laserstrahls kontinuierlich aufgezeichnet. Bei einer vollständig transparenten Lösung beträgt die relative Laserintensität eins, bei einer hinreichenden Trübung der Dispersion dagegen null. Es wurden jeweils bis zu neun aufeinander folgende Einzelmessungen durchgeführt, um die Reversibilität des Lösungs- bzw. Ausfällungsvorgangs zu untersuchen. Abbildung 73 zeigt die erhaltenen Messkurven für die Dispersionen (2 Gew%) von $\text{C}_4\text{H}_9\text{-PU}^+\text{Br}^-$ (JH83_K), $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ (JH83_H) und $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ (JH83_D).

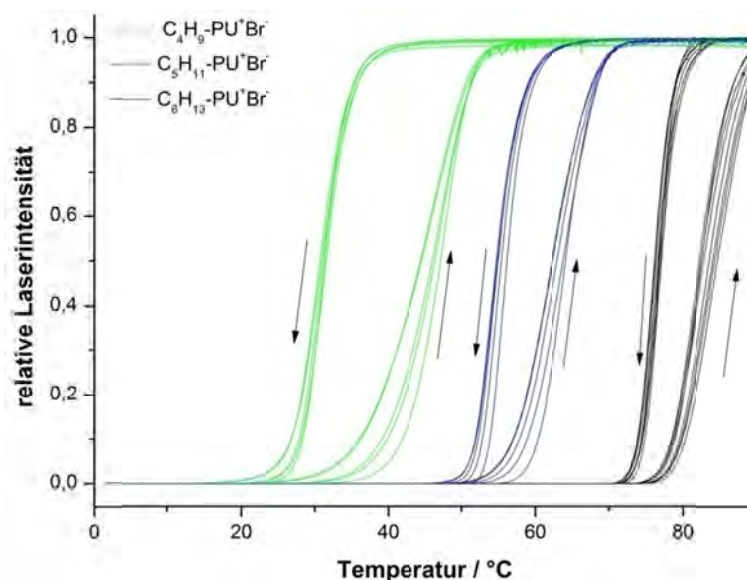


Abbildung 73: Trübungsphotometriemessungen zur Bestimmung der UCST der mit Alkylbromiden quaternisierten Polyurethane 2 Gew% (JH83_K, JH83_H, JH83_D).

Die UCST der Dispersionen steigt wie erwartet mit der Hydrophobie der Seitenketten, d.h. der Länge der Alkylseitenketten, von 31 °C für $C_4H_9-PU^+Br^-$ (JH83_K, Abkühlkurve) bis 77 °C für $C_6H_{13}-PU^+Br^-$ (JH83_D, Abkühlkurve) deutlich an und wird ebenfalls deutlich schärfer. Während sich der Prozess der Partikelbildung für die $C_4H_9-PU^+Br^-$ Dispersion über einen Bereich von $\Delta T \approx 27$ °C erstreckt, sind es bei der $C_6H_{13}-PU^+Br^-$ nur $\Delta T \approx 14$ °C. Außerdem weisen die Messungen eine Hysterese auf. Das heißt, die Bildung der Partikel tritt erst bei einer Unterkühlung der Lösung auf, bzw. das Auflösen der Partikel findet erst bei einer Überheizung der Dispersion statt, die UCST liegt beim Abkühlen niedriger als beim Aufheizen. Die Differenz der UCST in Abkühl- und Aufheizkurve, d.h. die Stärke der Hysterese, sinkt dabei mit der Länge der Alkylseitenkette, von $\Delta T \approx 15$ °C für $C_4H_9-PU^+Br^-$ (JH83_K) bis $\Delta T \approx 7$ °C für $C_6H_{13}-PU^+Br^-$ (JH83_D) ab.

Im Fall der Dispersion von $CH_3-PU^+I^-$ ist die UCST besonders scharf ($\Delta T < 5$ °C) und die Hysterese sehr gering. Nach 8 Messzyklen liegt die UCST im Aufheizvorgang jedoch unterhalb der UCST der Abkühlvorgänge. Diese Beobachtung könnte anhand der vorliegenden Daten nur mit einer Zersetzung der Dispersion erklärt werden.

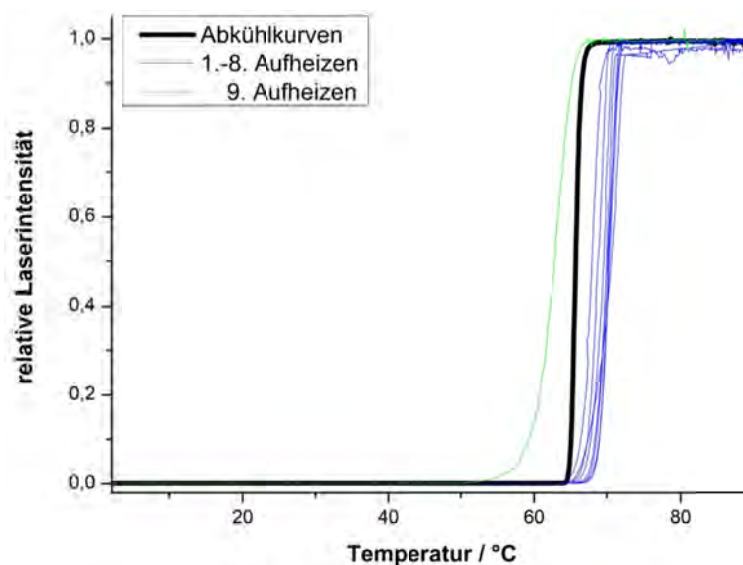


Abbildung 74: Trübungsphotometriemessungen zur Bestimmung der UCST von $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}$ (JH83_F, 2 Gew%). Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur eine repräsentative Abkühlkurve dargestellt.

Besonders dominant ist diese Beobachtung für die Dispersion des Polymers $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}$ (vgl. Abbildung 75). In diesem Fall liegt bereits die 3. Aufheizkurve unterhalb der Abkühlkurven. Außerdem tritt ab der 5. Aufheizkurve eine zusätzliche Stufe in den Aufheizkurven auf, deren Ursprung jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden konnte.

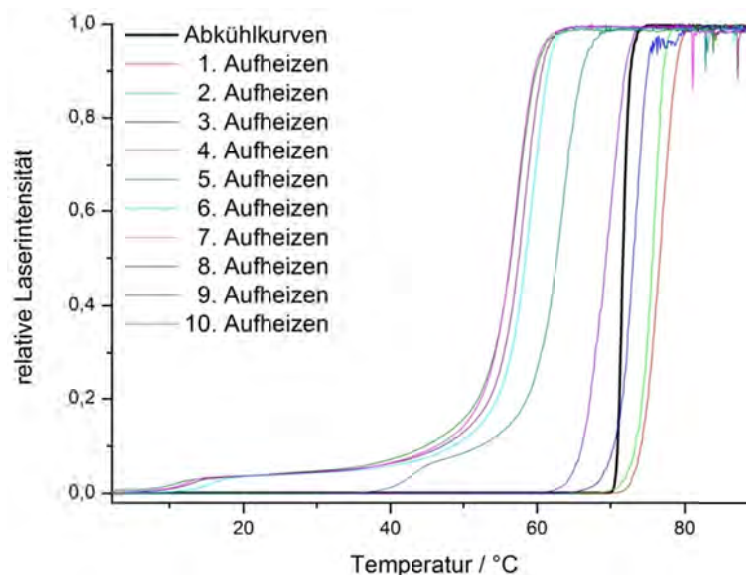


Abbildung 75: Trübungsphotometriemessungen zur Bestimmung der UCST von $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}$ (JH83_B, 2 Gew%). Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur eine repräsentative Abkühlkurve dargestellt.

6 Verarbeitung durch Elektrosponnen

Wie in Abschnitt 4.2 bereits erläutert, müssen zur Funktionalisierung von Textilien die etablierten Standardtextilfasern durch Oberflächenveredelungsmethoden wie Dipcoating oder Elektrosponnen modifiziert werden.

Die Produktivität des Elektrosponnprozesses ist limitiert, da die meisten Polymere nur aus Lösungen mit geringen Gewichtsanteilen (<20 Gew%) des entsprechenden Polymers verarbeitet werden können. Lösungen höherer Konzentration weisen im Allgemeinen eine zu hohe Viskosität auf und das Versponnen ist nicht mehr möglich. Das bedeutet, dass die meisten Polymerlösungen, die versponnen werden können, zu deutlich mehr als 50% und zum Teil sogar zu über 90% aus Lösungsmittel bestehen. Daher ist der Einsatz von anderen Lösungsmitteln als Wasser aus ökonomischer und ökologischer Sicht meist ausgeschlossen.

Die synthetisierten Polymere, sowohl quaternisiert als auch die Basispolymere, wurden auf ihre Verarbeitbarkeit mit Hilfe von Elektrosponnen untersucht. Das Polymere wurde in verschiedenen Molekulargewichten aus DMF-Lösung versponnen. Die quaternisierten Polyurethane wurden zusätzlich als wässrige Dispersion mit PVA als Matrixpolymer durch Elektrosponnen verarbeitet.

6.1 Quaternisierte Polyurethane (QPU) aus Lösung

Die hergestellten quaternisierten Polyurethane konnten bei einem Molekulargewicht von ca. 20 kDa in Konzentrationen von 40 Gew% aus DMF versponnen werden. Im Vergleich zu anderen bekannten Untersuchungen zum Elektrosponnen von Polyurethanen, bei denen die typischen Feststoffanteile oft bei nur ca. 10 - 20 Gew% liegen, können die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polyurethane wesentlich effizienter elektrosponnen werden.^[180, 181, 222, 223]

Bei einer Spannung von 25 kV (Kanüle 20 kV, Gegenelektrode 5 kV, Abstand 30 cm) konnten Fasern erhalten werden. Allerdings trat eine hohe Neigung zur Tropfenbildung auf, so dass eine Herstellung dickerer gleichmäßiger Vliese unter diesen Bedingungen nicht möglich war. Ein weiteres Problem bestand darin, dass die Fasern nicht nur auf der Gegenelektrode abgelegt wurden, sondern überall in der Anlage. Aus diesem Grund wurde zunächst die Spannung umgekehrt (d.h. Kanüle 5 kV, Gegenelektrode 20 kV, Abstand 30 cm). Die geringe Spannung von 5 kV an der Kanüle reichte jedoch nicht

aus, um den Tropfen zu einem Taylor-Konus zu verformen und einen Materialstrahl auszubilden. Daher wurde die Gesamtspannung erhöht. Die besten Ergebnisse zeigten sich bei 40 kV (Kanüle 20 kV, Gegenelektrode 20 kV, Abstand 30 cm). Die Abbildungen 76 bis 78 zeigen exemplarisch elektronenmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen Fasern verschiedener quaternisierter Polyurethane.

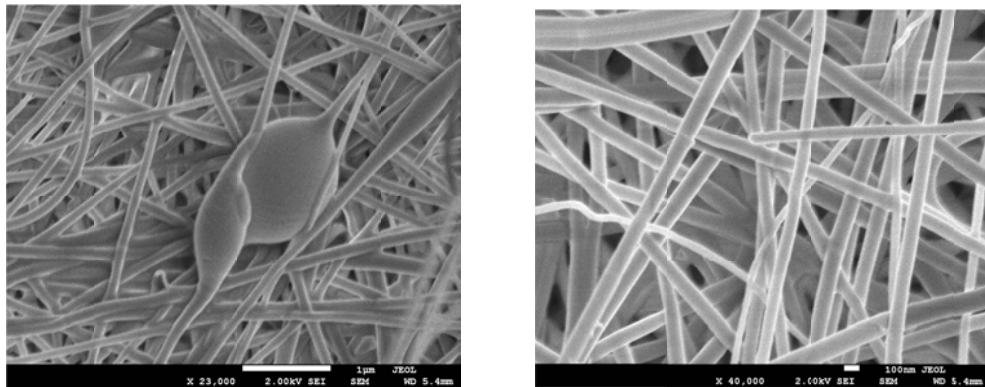


Abbildung 76: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Faservlies von $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_F) aus DMF-Lösung (40 Gew%) gesponnen bei 40 kV.

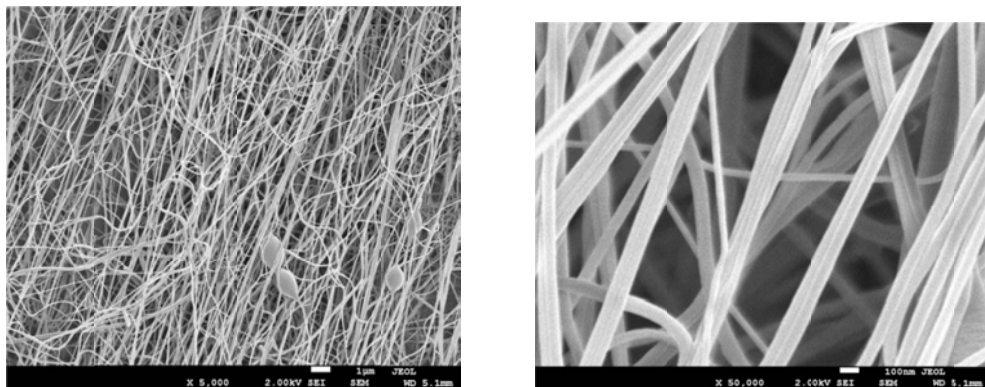


Abbildung 77: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Faservlies von $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_B) aus DMF-Lösung (40 Gew%) gesponnen bei 40 kV.

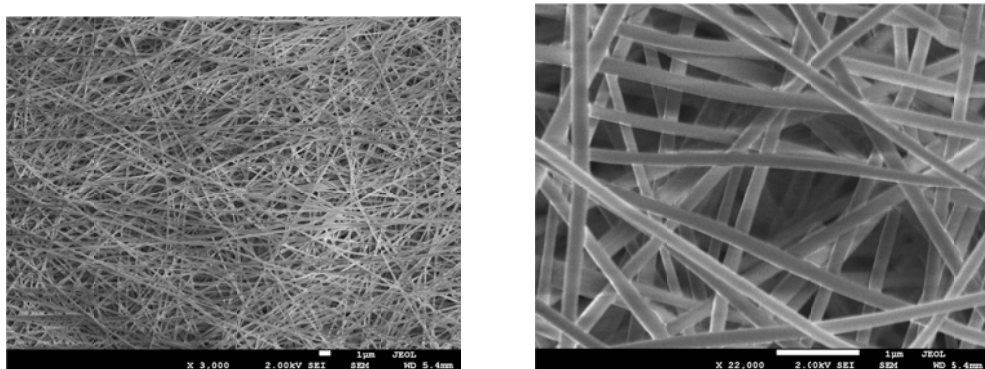


Abbildung 78: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Faservlies von $\text{C}_4\text{H}_9\text{-PU}^+\text{Br}^-$ (JH83_K) aus DMF-Lösung (40 Gew%) gesponnen bei 40 kV.

Die Aufnahmen aus den Abbildungen 76 bis 78 sowie die tabellarische Übersicht der erhaltenen Faserdurchmesser (Tabelle 13) zeigen, dass trotz des hohen Feststoffanteils der Spinnlösungen sehr dünne, uniforme Fasern mit nur wenigen Spindeln erhalten wurden.

Tabelle 13: Mit Image J bestimmte Durchmesser der erhaltenen Fasern.

QPU	Probe	Durchmesser $\pm \sigma$ / nm
CH ₃ -PU ⁺ I ⁻	JH83_F	101 \pm 21
C ₂ H ₅ -PU ⁺ I ⁻	JH83_B	83 \pm 11
C ₂ H ₅ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_C	148 \pm 22
C ₃ H ₇ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_A	152 \pm 18
C ₄ H ₉ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_K	162 \pm 13
C ₅ H ₁₁ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_H	195 \pm 26
C ₆ H ₁₃ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_D	134 \pm 31
C ₈ H ₁₇ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_G	155 \pm 16
C ₁₀ H ₂₁ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_E	316 \pm 32
C ₁₂ H ₂₅ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_I	210 \pm 30

Aus Tabelle 13 wird ebenfalls deutlich, dass die Länge der durch die Quaternisierung eingeführten Alkylkette nur einen geringen Einfluss auf den Faserdurchmesser hat. Eine leichte Tendenz zur Ausbildung dickerer Fasern bei steigender Alkylkettenlänge ist zu erkennen.

Neben den quaternisierten Polyurethanen wurde auch das korrespondierende Basispolymer aus DMF-Lösung versponnen. Um eine Vergleichbarkeit mit den quaternisierten Derivaten zu erhalten, wurden äquivalente Spinnbedingungen gewählt. Abbildung 79 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der erhaltenen Fasern.

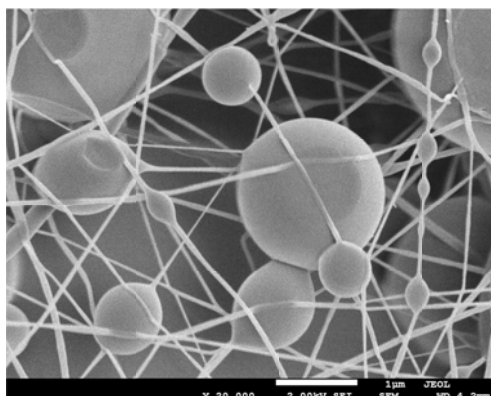


Abbildung 79: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Faservlieses von P(TDI-DEMA) (JH80) aus DMF-Lösung (40 Gew%) gesponnen bei 40kV.

Die gebildeten Fasern sind mit einem Durchmesser von 64 ± 13 nm noch deutlich dünner als die Fasern der quaternisierten Polymere. Im Fall des Basispolymers tritt jedoch trotz sehr ähnlicher Viskositäten der Lösungen ($\eta_{\text{JH80}} = 1,048$ Pa·s, $\eta_{\text{JH83}_F} = 1,125$ Pa·s) eine extrem hohe Neigung zur Spindel- und vor allen Dingen Tropfenbildung auf. Die hohe Ladung der quaternisierten Polymere wirkt stabilisierend auf die Faserbildung während des Elektrosinnprozesses. Schon ein Blend aus 98% Basispolymer P(TDI-DEMA) (JH80) und 2% $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83F) zeigt kaum noch Tropfen- und quasi keine Spindelbildung mehr. Abbildung 80 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme des erhaltenen Faservlieses aus dem Blend in DMF-Lösung (40 Gew%). Der Faserdurchmesser beträgt hier 137 ± 51 nm und ist damit etwa doppelt so groß wie der Durchmesser der Fasern aus dem reinen Basispolymer (JH80).

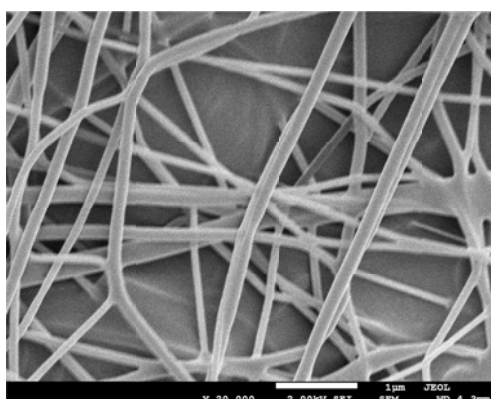


Abbildung 80: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Faservlieses eines Blends (98:2) aus P(TDI-DEMA) (JH80) und $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83F) aus DMF-Lösung (40 Gew%) gesponnen bei 40kV.

Auch das Molekulargewicht des Basispolymers spielt bei der Stabilisierung der Faserbildung eine groÙe Rolle. Während beim Elektrosinnen von P(TDI-DEMA) mit einem Molekulargewicht M_p von ca. 20 kDa (JH80) sehr dünne Fasern unter erheblicher Tropfenbildung erhalten werden, tritt beim Elektrosinnen von P(TDI-DEMA) mit einem Molekulargewicht M_p von ca. 120 kDa (JH43) unter vergleichbaren Bedingungen aufgrund der deutlich höheren Viskosität ($\eta_{JH43} = 11,18 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) der Lösung quasi keine Tropfenbildung auf. Die erhaltenen Fasern weisen einen Durchmesser von $437 \pm 142 \text{ nm}$ auf.

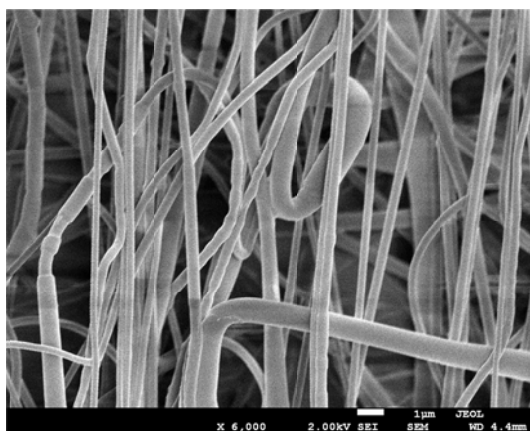


Abbildung 81: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Faservlieses von P(TDI-DEMA) (JH43) aus DMF-Lösung (40 Gew%) gesponnen bei 40kV.

Um die Wasserbeständigkeit der Faservliese aus den quaternisierten Polyurethanen zu untersuchen, wurden diese bei Raumtemperatur in Wasser gelagert. Bei den Bromidderivaten zeigt sich dabei eine Abhängigkeit der Stabilität der Fasern in Wasser von der Länge der Alkylseitenkette. Die Proben mit kurzen Alkylketten (C_2H_5^- , C_3H_7^- , C_4H_9^-) lösen sich bei Kontakt mit Wasser sofort auf, während die Proben mit längeren Ketten zunächst unverändert bleiben. Die Abbildungen 82 und 83 zeigen exemplarisch die Faservliese von $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ (JH83_D) und $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ (JH83_I) vor und nach Behandlung mit Wasser bei Raumtemperatur für eine Stunde. Bei den Faservliesen aus quaternisiertem Polyurethan mit mittleren Alkylseitenkettenlängen ($\text{C}_5\text{H}_{11}^-$, $\text{C}_6\text{H}_{13}^-$, $\text{C}_8\text{H}_{17}^-$) bleibt die Faserstruktur weitgehend erhalten, jedoch verlaufen und verkleben die Fasern (vgl. Abbildung 82). Bei den Proben mit längeren Alkylseitenketten ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}^-$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}^-$) zeigen die Fasern vor und nach Wasserbehandlung keine signifikanten Unterschiede (vgl. Abbildung 83).

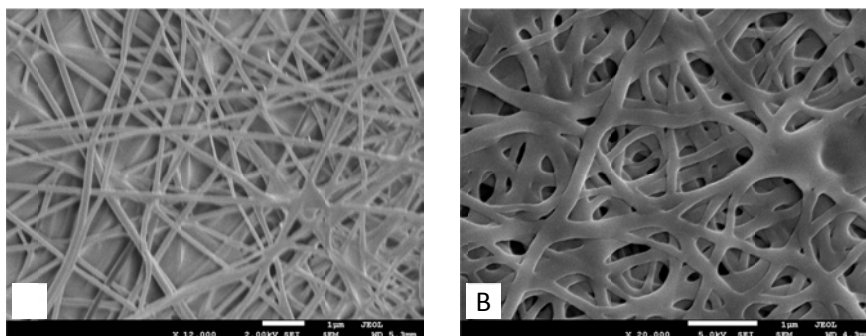


Abbildung 82: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Faservlies von $C_6H_{13}-PU^+Br^-$ (JH83_D) aus DMF-Lösung (40 Gew%) gesponnen bei 40kV vor (A) und nach (B) Behandlung mit Wasser bei Raumtemperatur (1h).

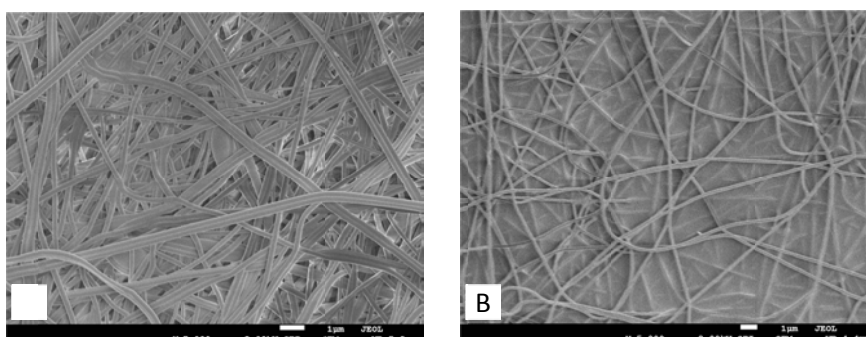


Abbildung 83: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Faservlies von $C_{12}H_{25}-PU^+Br^-$ (JH83_I) aus DMF-Lösung (40 Gew%) gesponnen bei 40kV vor (A) und nach (B) Behandlung mit Wasser bei Raumtemperatur (1h).

Die quaternisierten Polyurethane mit Iodid-Gegenion lösen sich im Gegensatz zu den Derivaten mit Bromid-Gegenion trotz der kurzen Alkylseitenkette (CH_3- , C_2H_5-) bei Kontakt mit Wasser nicht auf. Abbildung 84 zeigt jedoch, dass die Faserstruktur durch die Wasserbehandlung stark beeinträchtigt wird. Die Fasern verlaufen und verkleben zum Film. Die Fasern verlieren ihre Struktur.

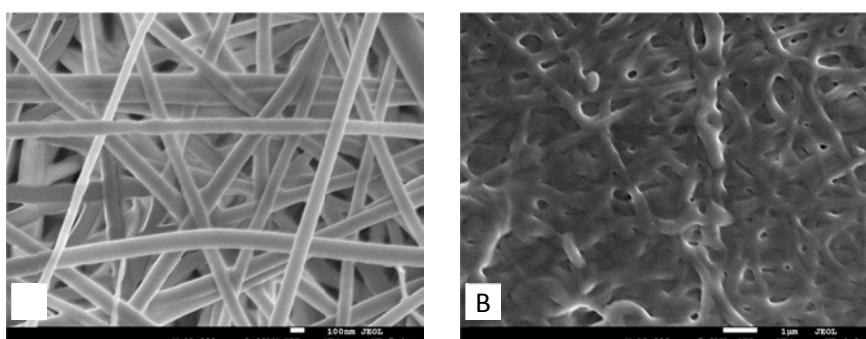


Abbildung 84: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Faservlies von $CH_3-PU^+I^-$ (JH83_F) aus DMF-Lösung (40 Gew%) gesponnen bei 40kV vor (A) und nach (B) Behandlung mit Wasser bei Raumtemperatur (1h).

Um die Wasserbeständigkeit der Faservliese aus quaternisierten Polyurethanen mit kurzen Alkylseitenketten zu erhöhen, wurden Blends der quaternisierten Polyurethane mit weniger hydrophilen Polyurethanen, d.h. dem entsprechenden Basispolymer P(TDI-DEMA) (JH80, $M_p \approx 20\text{kDa}$) sowie einem Basispolymer P(TDI-DEMA) mit hohem Molekulargewicht (JH43, $M_p \approx 120\text{kDa}$) hergestellt. Diese wurden anschließend aus DMF-Lösung (40 Gew%) elektrogewoben. Tabelle 14 zeigt exemplarisch die Durchmesser der erhaltenen Fasern von Blends aus $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_F) und den verschiedenen Basispolymeren P(TDI-DEMA).

Tabelle 14: Faserdurchmesser der elektrogewebenen Blends aus $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83F) und verschiedenen Basispolymeren P(TDI-DEMA).

Blend von	mit JH83_F	Durchmesser $\pm \sigma$ / nm
JH83_F		101 \pm 21
JH80	0%	64 \pm 13
	10%	82 \pm 33
	50%	84 \pm 12
	90%	117 \pm 24
JH43	0%	437 \pm 142
	10%	292 \pm 41
	50%	516 \pm 132
	90%	189 \pm 29

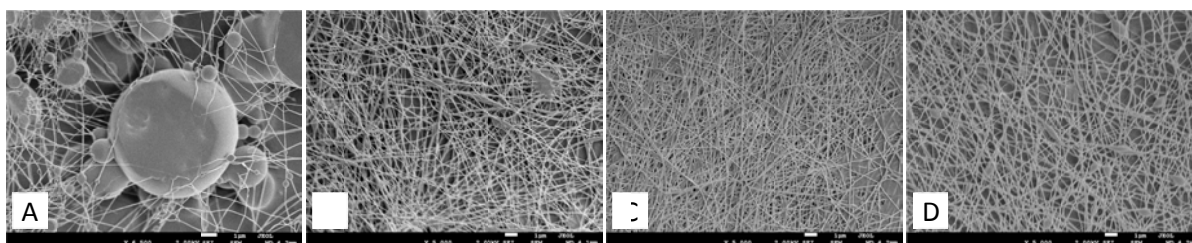


Abbildung 85: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Faservliese aus Blends von P(TDI-DEMA) (JH80, $M_p \approx 20\text{kDa}$) mit $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_F) aus DMF-Lösung (40 Gew%) gesponnen bei 40 kV (A: 0% JH83_F, B: 10% JH83_F, 50% JH83_F, 90% JH83_F).

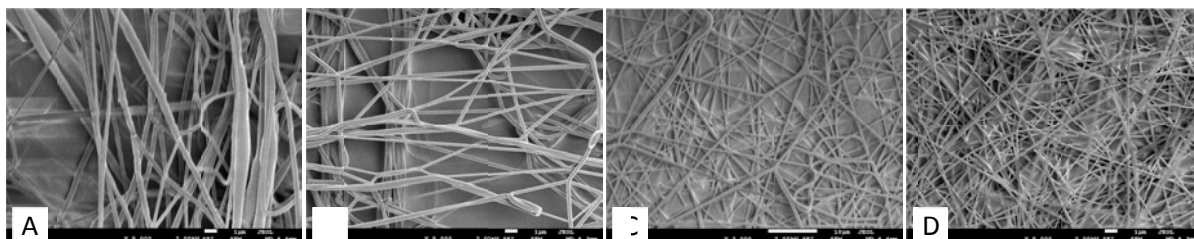


Abbildung 86: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Faservliese aus Blends von P(TDI-DEMA) (JH43, $M_p \approx 120\text{kDa}$) mit $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_F) aus DMF-Lösung (40 Gew%) gesponnen bei 40 kV (A: 0% JH83_F, B: 10% JH83_F, 50% JH83_F, 90% JH83_F).

Die in Tabelle 14 zusammengefassten Durchmesser der Blendfasern sowie die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Faservliese (Abbildung 85 - 86) zeigen, dass Fasern mit geringem Spindelanteil erhalten werden konnten, deren Durchmesser im Rahmen der Standardabweichung zwischen den Durchmessern der Fasern aus den jeweiligen Komponenten der Blends liegen.

Die Wasserbeständigkeit der Blendfasern wurde ebenfalls durch Lagerung der Faservliese in Wasser bei Raumtemperatur untersucht. Die Abbildungen 87 und 88 zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen der Fasern nach der Behandlung mit Wasser für 1 h.

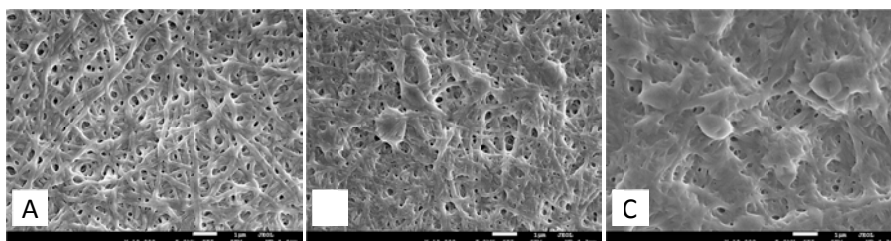


Abbildung 87: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Faservliese aus Blends von P(TDI-DEMA) (JH80, $M_p \approx 20\text{kDa}$) mit $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_F) nach Lagerung in Wasser für 1 h (A: 10% JH83_F, B: 50% JH83_F, C: 90% JH83_F).

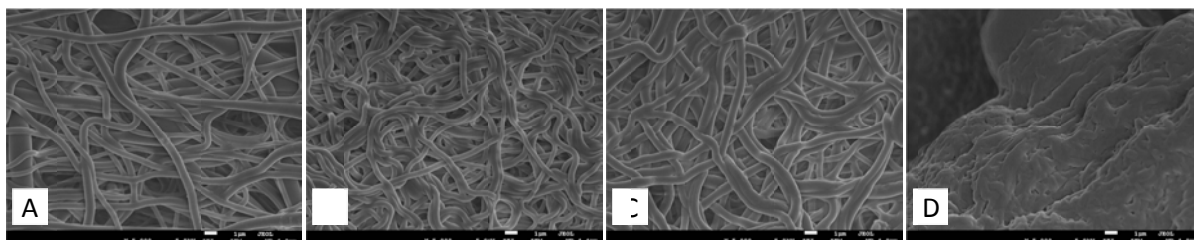


Abbildung 88: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Faservliese aus Blends von P(TDI-DEMA) (JH43, $M_p \approx 120\text{kDa}$) mit $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_F) nach Lagerung in Wasser für 1 h (A: 0% JH83_F, B: 10% JH83_F, 50% JH83_F, 90% JH83_F).

Die Fasern aus den Blends (Abbildung 87) von $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_F) mit dem entsprechenden Basispolymer P(TDI-DEMA) (JH80, $M_p \approx 20$ kDa) neigen schon bei geringen Anteilen (10 Gew%) von $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ zur Filmbildung, die Fasern sind bereits zu einem großen Teil verlaufen und verkleben miteinander wie die Fasern aus reinem $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (vgl. Abbildung 84). Bei den Fasern des Blends (Abbildung 88) von $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ und dem Basispolymer P(TDI-DEMA) mit deutlich höherem Molekulargewicht (JH43, $M_p \approx 120$ kDa) bleibt die Faserstruktur bei der Lagerung in Wasser bis zu einem Anteil des Blends von (mindestens) 50% $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ erhalten. Lediglich die Fasern aus 90% $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ und 10% Basispolymer JH43 verfilmen. In der stärker vergrößerten elektronenmikroskopischen Aufnahme ist die ursprüngliche Faserstruktur jedoch noch immer zu erkennen.

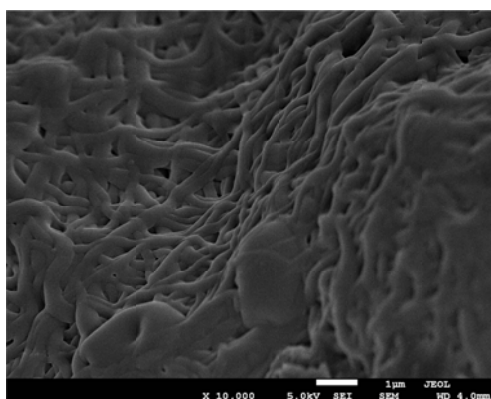


Abbildung 89: Vergrößerte elektronenmikroskopische Aufnahme des Faservlies aus dem Blend (1:9) des P(TDI-DEMA) (JH43, $M_p \approx 120$ kDa) und $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83F) nach Lagerung in Wasser für 1 h.

Die obigen Beispiele zeigen, dass die quaternisierten Polyurethane, hier $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$, die keine wasserstabilen Fasern ausbilden, durch Blenden mit nicht ionischen Polyurethanen, hier dem Basispolymer P(TDI-DEMA) in verschiedenen Molekulargewichten, zu deutlich wasserstabileren Fasern verarbeitet werden konnten. Durch den niedrigeren Anteil hydrophiler ionischer Gruppen in den Fasern quellen diese weniger und die Filmbildung wird verhindert. Außerdem zeigte sich, dass die Verwendung von nicht ionischen Polyurethanen mit höherem Molekulargewicht von Vorteil ist.

Eine weitere Methode den ionischen Anteil der Polyurethane in den Fasern zu verringern und damit die Stabilität gegenüber Wasser zu erhöhen ist die Verwendung von nur teilweise quaternisierten Derivaten der entsprechenden Polyurethane. Abbildung 90 zeigt exemplarisch elektronenmikroskopi-

sche Aufnahmen der erhaltenen Fasern nach Elektrosponnen von DMF-Lösungen (40 Gew%) verschiedener teilquaternisierter $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH97_B 20%, JH97_C 50%, JH97_D 70%) bei 40 kV.

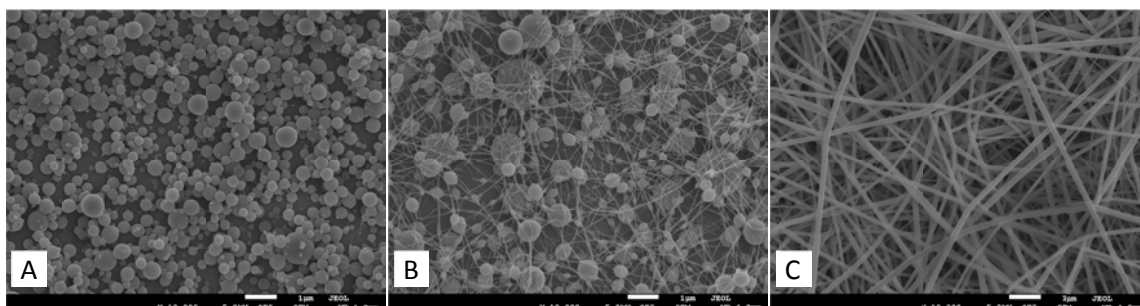


Abbildung 90: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Faservliese aus den teilquaternisierten Polyurethanen von $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (A: JH97_B 20%, B: JH97_C 50%, C: JH97_D 60%)

Im Gegensatz zu den Blends des vollständig quaternisierten $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ mit dem nicht ionischem Basispolymer (vgl. Abbildung 85 - 86) können die teilquaternisierten $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ erst ab einem Quaternisierungsgrad von 60% zu Fasern verarbeitet werden. Das zu 50% quaternisierte $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ bildet zwar Fasern aus, jedoch ist die Neigung zur Tropfenbildung extrem hoch. Bei nur 20% Quaternisierung tritt sogar statt des Elektrosponnens nur Elektrospraying auf. Trotzdem wurden die Proben analog zu den vorherigen Faserproben durch Lagerung in Wasser bei Raumtemperatur auf ihre Wasserbeständigkeit untersucht. Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben nach Behandlung mit Wasser für 1 h (Abbildung 91) wird deutlich, dass auch die teilquaternisierten $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ wie das vollständig quaternisierte Derivat bei Kontakt mit Wasser quellen und schließlich verfilmen.

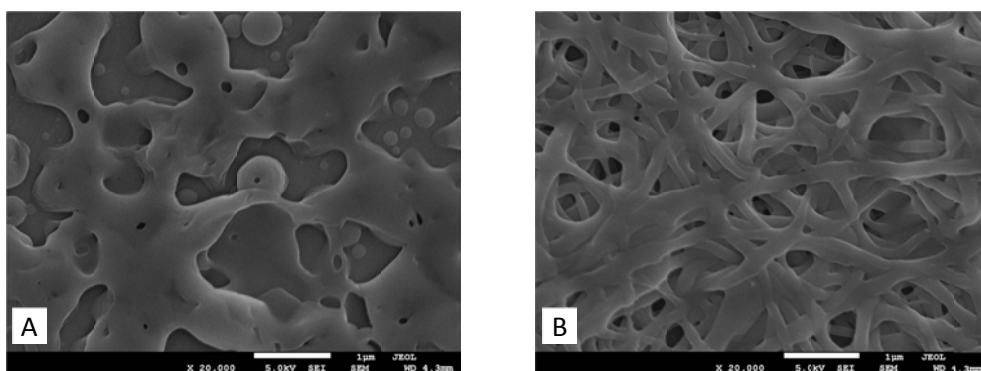


Abbildung 91: elektronenmikroskopische Aufnahmen der Faservliese aus den teilquaternisierten Polyurethanen von $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (A: JH97_B 20%, B: JH97_D 60%) nach Behandlung mit Wasser (1 h).

Die Verwendung von teilquaternisierten Polyurethanen eignet sich daher im Gegensatz zur Verwendung von Blends vollständig quaternisierter Polyurethane mit nicht ionischem Basispolymer nicht zur Herstellung wasserstabiler elektrogesponnener Fasern.

6.2 QPU aus Dispersion mit PVA Matrix

Auch wenn die quaternisierten Polyurethane relativ effektiv in hohen Gewichtsanteilen aus DMF-Lösung versponnen werden können, so wäre eine Verarbeitungsmöglichkeit aus wässrigem Medium dennoch wünschenswert. Daher wurden auch Elektrospinnexperimente mit den in Abschnitt 5.3 erläuterten Dispersionen der QPU in Wasser durchgeführt. Dazu wurden die Dispersionen mit PVA als Additiv gewählt, da für den Elektrospinnprozess der zugesetzte Polyvinylalkohol nicht nur als Dispergierhilfe sondern auch als Matrixpolymer dient.

Die wässrigen Dispersionen mit verschiedenen Anteilen der quaternisierten Polyurethane und PVA wurden wie auch die Lösungen in DMF bei 40 kV (Kanüle 20 kV, Gegenelektrode 20 kV, Abstand 30 cm) versponnen.

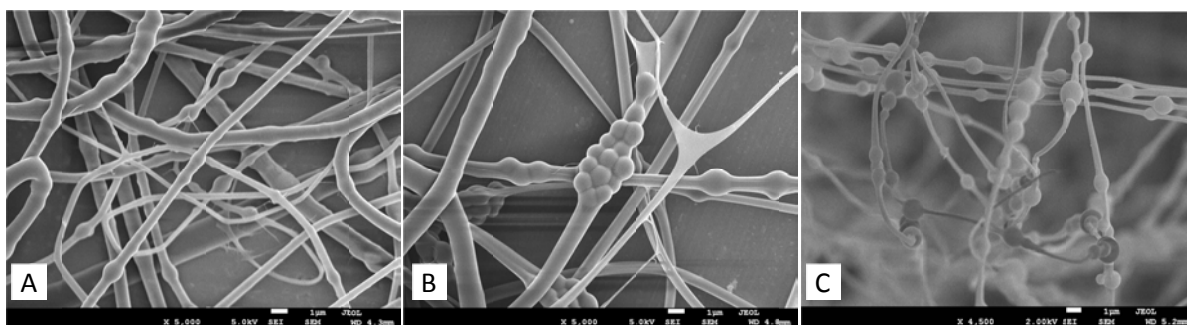


Abbildung 92: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Faservliese aus den Dispersionen (A) JH104_d (5 Gew% $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$, 10 Gew% PVA), (B) JH104_e (10 Gew% $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$, 10 Gew% PVA), (C) JH104_b (10% $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$, 6% PVA).

Dispersionen mit einem höheren Feststoffanteil als 20 Gew% sind zu viskos, um mit Hilfe der verwendeten Elektrospinnapparatur verarbeitet zu werden. Abbildung 92 zeigt exemplarisch elektronenmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen Fasern. Diese weisen unabhängig von der Zusammensetzung der Elektrospinndispersion kugelförmige Verdickungen mit einem Durchmesser von ca. 1 μm auf. Der Faserdurchmesser selbst ist bei Dispersionen mit 10 Gew% PVA mit ca. 700 nm deutlich höher als bei Dispersionen mit nur 6 Gew% PVA (ca. 350 nm).

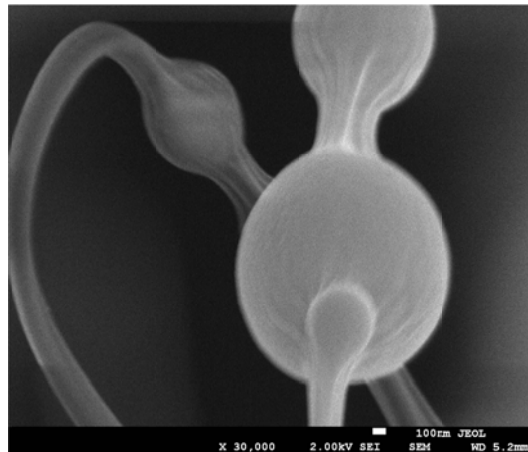


Abbildung 93: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Faservlies aus der Dispersion JH104b (10% $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$, 6% PVA). Die Form der Einschnürung weist nicht auf eine Spindelbildung, sondern vielmehr auf den Einschluss kugelförmiger Partikel hin.

In Abbildung 93 ist deutlich zu erkennen, dass die Einschnürungen nicht die für Spindeln charakteristische elliptische Form aufweisen, bei der sich der Faserdurchmesser graduell erhöht und wieder verjüngt (vgl. Abbildung 76). Stattdessen bleibt der Faserdurchmesser weitgehend uniform und weitet sich dann plötzlich kugelförmig auf.

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) konnte gezeigt werden, dass die kugelförmigen Partikel im Faservlies der Dispersion JH104_b (10% $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$, 6% PVA) Iod enthalten (Abbildung 94).

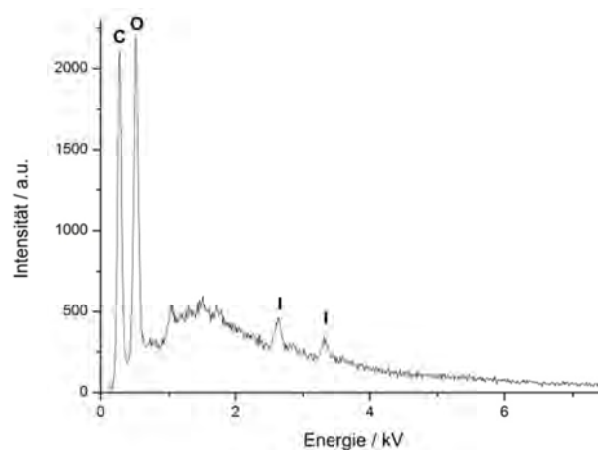


Abbildung 94: EDX-Spektrum des Faservlieses aus der Dispersion JH104_b (10% $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$, 6% PVA). Punktmessung auf einer der Verdickungen.

Aufgrund der mangelnden Auflösung der EDX konnte jedoch nicht überprüft werden, ob die Fasern in Bereichen außerhalb der Verdickungen kein Iod enthalten. Es ist zu vermuten, dass die Fasern aus dem Matrixpolymer (PVA) bestehen, während das dispergierte QPU die eingeschlossenen kugelförmigen Partikel bildet. Beim Entfernen des Matrixpolymers durch Auswaschen mit Wasser bleiben die QPU Partikel zurück (Abbildung 95). Im Vergleich zu den Partikeln innerhalb der Fasern vor dem Auswaschen des Matrixpolymers sind diese jedoch wesentlich größer.

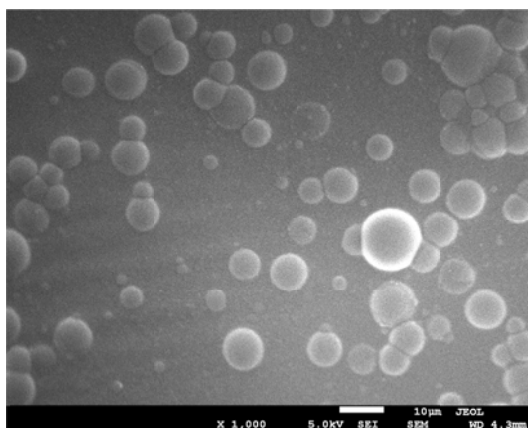


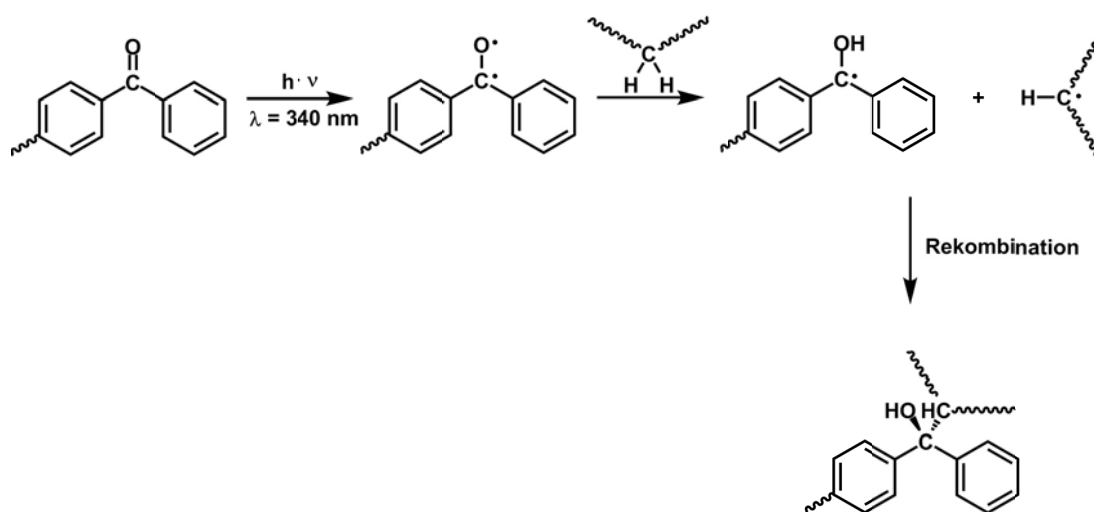
Abbildung 95: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Faservlies der Dispersion JH104_d (5 Gew% $C_2H_5-PU^+I^-$, 10 Gew% PVA) nach Auswaschen des Matrixpolymers.

Trotz des hohen Glaspunktes verlieren die Partikel bei Kontakt miteinander ihre Kugelform, es tritt jedoch keine vollständige Verfilzung auf. Durch Verarbeiten der wässrigen Dispersion mit einem wasserlöslichen Matrixpolymer durch Elektrosinnen können daher keine wasserbeständigen Fasern und aufgrund des zu geringen Gehalts quaternisierter Polyurethane auch keine filmartigen Oberflächen erhalten werden.

6.3 QPU aus Dispersion mit Polyacrylat-Dispersion und PVA Matrix

Um aus den wässrigen QPU-Dispersionen mit PVA wasserbeständige Fasern zu erhalten, wurde zusätzlich eine Polyacrylat-Dispersion (hergestellt von Frau Dipl. Chem. E. Giebel) zugesetzt. Diese besteht aus einem emulsionspolymerisierten Copolymer aus Butylacrylat und 4-Methacryloyl-oxybenzophenon und Dodecyltrimethylammoniumbromid als Tensid. Nach einer Verarbeitung durch Elektrosinnen mit einem wasserlöslichen Matrixpolymer wie PVA kann das Copolymer photoche-

misch vernetzt werden (vgl. Reaktionsschema 7). Dabei wird die Benzophenoneinheit des Copolymers durch UV-Licht ($\lambda = 340 \text{ nm}$) über mehrere kurzlebige Zwischenstufen in den Triplettzustand $T_1(n,\pi^*)$ angeregt. Das so entstandene Biradikal hat eine relativ lange Lebensdauer ($\tau = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ s}$) und kann daher ein Wasserstoffatom eines geeigneten Reaktionspartners, z.B. einer Polymerkette, abstrahieren. Durch Rekombination der dabei gebildeten Radikale entsteht eine kovalente Verknüpfung der beiden Moleküle und damit eine Vernetzung der Polymerketten.^[224, 225]



Reaktionsschema 7: Photochemie des Benzophenons. Vernetzung von Polymerketten.

Anschließend kann das Matrixpolymer durch Auswaschen entfernt werden. Durch die photochemische Vernetzung der Polyacrylat-Dispersion bleiben diese sowie weitere wasserunlösliche Additive als wasserunlösliche Fasern zurück.

Es wurden verschiedene Dispersionen der quaternisierten Polyurethane in PVA-Lösung mit einer Polyacrylat-Dispersion (30 Gew%) versetzt. Dabei konnten stabile Dispersionsmischungen mit Verhältnissen von QPU zu Polyacrylat bis zu 1:3 erhalten werden. Die erhaltenen Dispersionsmischungen wurden analog zu den Dispersionen mit PVA (s. Abschnitt 6.2) bei 40 kV (Kanüle 20 kV, Gegenelektrode 20 kV, Abstand 30 cm) versponnen. In Tabelle 15 sind die Zusammensetzungen der Dispersionen sowie die Durchmesser der beim Elektrosponnen erhaltenen Fasern zusammengefasst.

Tabelle 15: Zusammensetzung der QPU/Gola-Dispersionen (JH105) sowie Durchmesser der erhaltenen Fasern.

Probe	QPU	QPU /Gew%	PVA /Gew%	PA /Gew%	Durchmesser $\pm \sigma$ /nm
a	CH ₃ -PU ⁺ I ⁻	2,5	5	15	507 \pm 151
b	CH ₃ -PU ⁺ I ⁻	5	5	15	733 \pm 223
c	C ₂ H ₅ -PU ⁺ I ⁻	5	3	15	152 \pm 94
d	C ₂ H ₅ -PU ⁺ I ⁻	2,5	5	15	373 \pm 64
e	C ₂ H ₅ -PU ⁺ I ⁻	5	5	15	382 \pm 184
f	C ₂ H ₅ -PU ⁺ I ⁻	5	10	15	628 \pm 378
g	C ₃ H ₇ -PU ⁺ Br ⁻	5	5	15	372 \pm 156
h	C ₆ H ₁₃ -PU ⁺ Br ⁻	5	5	15	423 \pm 127
i	C ₁₂ H ₂₅ -PU ⁺ Br ⁻	1	4,9	15	375 \pm 109
r	---	---	5	15	699 \pm 235

PA: Polyacrylat

In den Abbildung 96 sind exemplarisch elektronenmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen Fasern aus verschiedenen QPU/Polyacrylat-Dispersionen dargestellt. Die Fasern zeigen alle die für Polyacrylat/PVA Fasern (vgl. Abbildung 96 A: Referenzprobe JH105_r) typische unebene, leicht verlaufene Form. Wie zu erwarten sind die Fasern aus Dispersionen mit niedrigen Anteilen des matrixbildenden PVA in der Regel am dünnsten. Die Dispersion JH105_c mit nur 3 Gew% Matrixpolymer (PVA) neigte zu starker Tropfenbildung (Abbildung 96 B), die Dispersionen mit 5 Gew% PVA bildeten nahezu glatte Fasern mit wenig Spindeln und Tropfen aus (Abbildung 96 C - F). Es zeigte sich kein Hinweis auf einen Trend bezüglich der Art des verwendeten QPU.

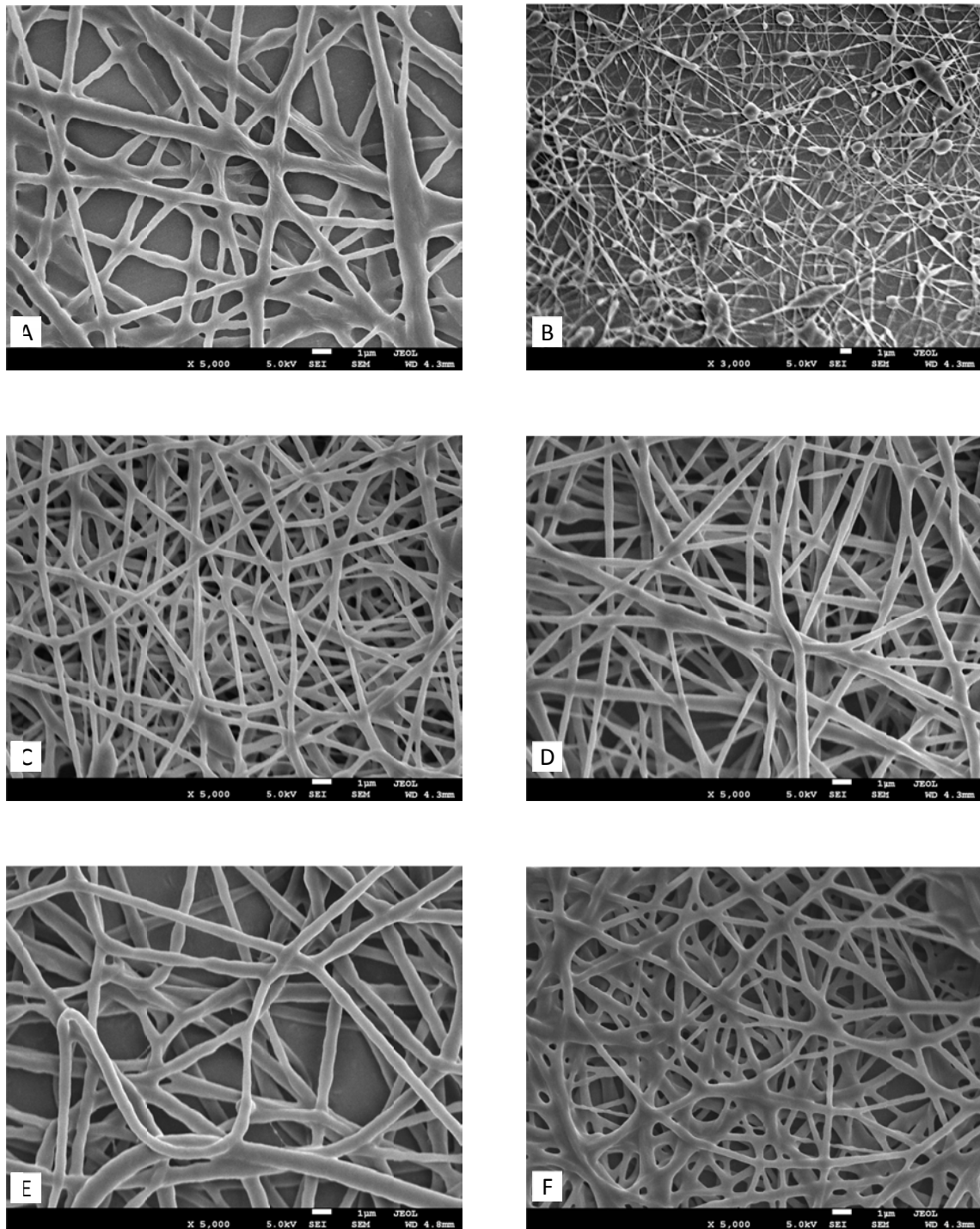


Abbildung 96: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Faservliese aus den QPU/Polyacrylat-Dispersionen (A) JH105_r (5 Gew% PVA, 15 Gew% Polyacrylat), (B) JH105_c (5 Gew% $C_2H_5-PU^+I$, 3 Gew% PVA, 15 Gew% Polyacrylat), (C) JH105_d (2,5 Gew% $C_2H_5-PU^+I$, 5 Gew% PVA, 15 Gew% Polyacrylat), (D) JH105_h (5 Gew% $C_6H_{13}-PU^+Br$, 5 Gew% PVA, 15 Gew% Polyacrylat), (E) JH105_b (5 Gew% CH_3-PU^+I , 5 Gew% PVA, 15 Gew% Polyacrylat), (F) JH105_i (1 Gew% $C_{12}H_{25}-PU^+Br$, 4,9 Gew% PVA, 15 Gew% Polyacrylat).

Zur photochemischen Vernetzung der Fasern wurden die Faservliese beidseitig jeweils für 2 h UV-Strahlung ausgesetzt. Anschließend wurde das Matrixpolymer durch mehrfaches gründliches Auswaschen mit Wasser bei Raumtemperatur entfernt. Abbildung 97 zeigt exemplarisch die Faservliese aus der Dispersion JH105_a (2,5 Gew% $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$, 5 Gew% PVA, 15 Gew% Polyacrylat) vor bzw. nach photochemischer Vernetzung und Entfernen des Matrixpolymers.

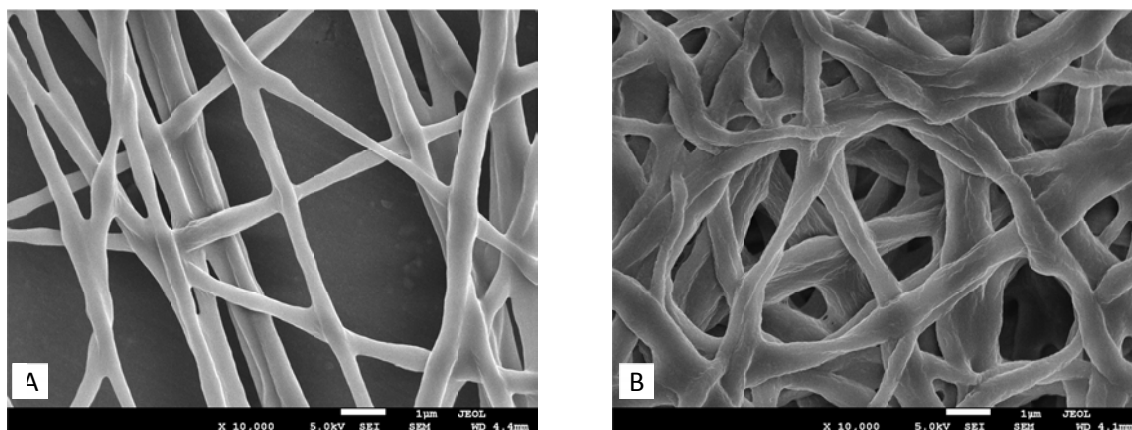


Abbildung 97: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Faservlieses aus der QPU/Polyacrylat-Dispersionen JH105_a (A) vor und (B) nach Auswaschen des Matrixpolymers bei Raumtemperatur.

Die Faserstruktur bleibt auch nach Auswaschen des Matrixpolymers vollständig erhalten. Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen lässt sich jedoch kein Hinweis ableiten, ob das quaternisierte Polyurethan noch in den Fasern vorhanden ist oder ebenfalls ausgewaschen wurde.

Abbildung 98 zeigt exemplarisch die energiedispersiven Röntgenspektren des Faservlieses JH105_a (A) sowie der Referenzprobe ohne Zusatz eines QPU (B) nach Auswaschen des Matrixpolymers. Zum Einen zeigen die Spektren, dass durch das Auswaschen nicht nur PVA entfernt werden konnte. Auch das der Polyacrylat-Dispersion zugesetzte kationische Tensid, Dodecyltrimethylammoniumbromid, konnte nicht nachgewiesen werden. Zum Anderen zeigt das Spektrum des Faservlieses JH105_a die Anwesenheit von Iod an. Dieses liegt in Form von Iodid als Gegenion des eingesetzten QPU ($\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$) vor. Eine Quantifizierung des Iodgehalts war nicht möglich. Dennoch ist der qualitative Nachweis von Iod im Faservlies auch nach Auswaschen des Matrixpolymers ein ausreichender Hinweis darauf, dass das quaternisierte Polyurethan $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ nicht ausgewaschen wurde.

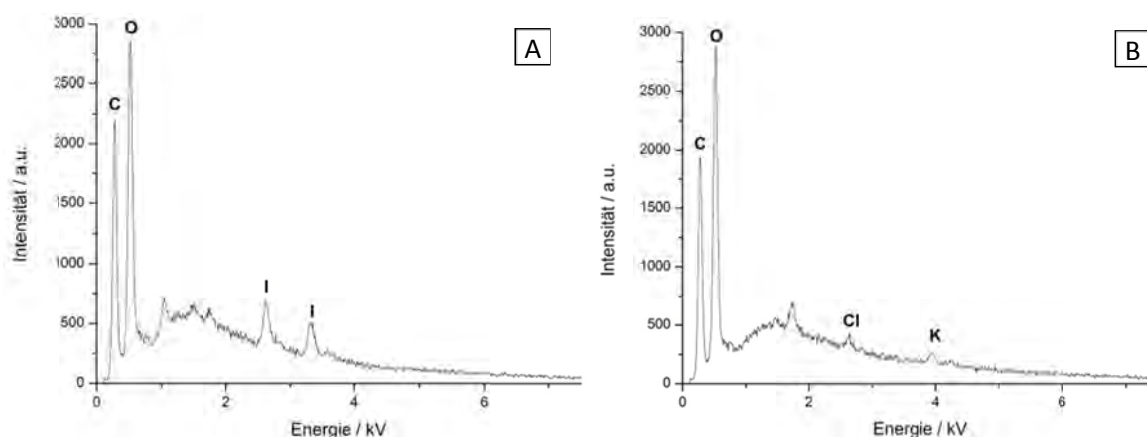


Abbildung 98: EDX-Spektren des Faservlies JH105_a (A) sowie der Referenzprobe ohne Zusatz eines QPU (B) nach Auswaschen des Matrixpolymers.

Die Verwendung der photochemisch vernetzbaren Polyacrylat-Dispersion mit den quaternisierten Polyurethanen und Polyvinylalkohol als auswaschbarem Matrixpolymer erlaubt es wasserbeständige Fasern mit bis zu 25 Gew% QPU herzustellen.

6.4 Baumwolltips

Als weitere Verarbeitungsmethode der synthetisierten quaternisierten Polyurethane neben dem Elektrosponnen wurde Dipcoating auf Baumwollgewebe untersucht. Dabei wurden sowohl Lösungen der QPU in DMF als auch Dispersionen der QPU in Wasser bzw. als Mischungen mit der Polyacrylat-Dispersion verwendet. Die Baumwollprobe wurde für jeweils 5 Minuten in die entsprechende Lösung bzw. Dispersion gegeben und anschließend bei 60 °C getrocknet. Abbildung 99 zeigt exemplarisch elektronenmikroskopische Aufnahmen der beschichteten Baumwollproben mit QPU/Polyacrylat, QPU aus Dispersion bzw. Lösung sowie eine Referenzprobe reiner Baumwolle.

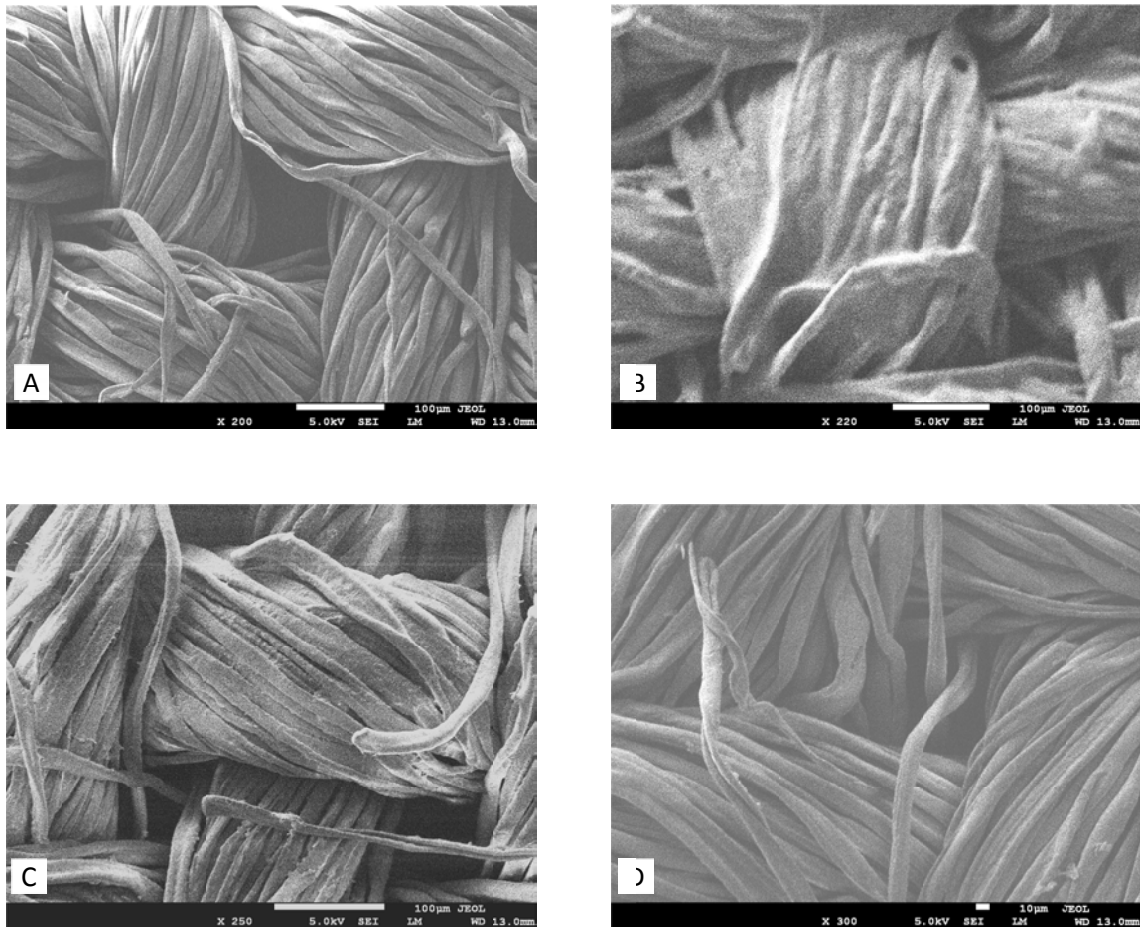


Abbildung 99: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (A) reinem Baumwollgewebe sowie Proben des Baumwollgewebes nach Dipcoating mit (B) einer QPU/Polyacrylat-Dispersion (2,5 Gew% CH₃-PU⁺I⁻[JH83F], 15 Gew% Polyacrylat), (C) einer Dispersion von CH₃-PU⁺I⁻ (2 Gew% JH83F) und (D) einer Lösung von C₈H₁₇-PU⁺Br⁻ (2 Gew%, JH83_G) in DMF.

Durch den niedrigen Glaspunkt der Polyacrylat-Dispersion verfilmt die QPU/Polyacrylat-Dispersion auf der Baumwolle und die Baumwollfasern werden verklebt. Sowohl im Fall der Dispersion des hydrophilen CH₃-PU⁺I⁻ als auch der Lösung des deutlich hydrophoberen C₈H₁₇-PU⁺Br⁻ ist anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen keine Veränderung der Oberflächenstruktur des Baumwollgewebes zu erkennen.

7 Antibakterielle Aktivität

7.1 Testmethoden der antibakteriellen Aktivität

Es existieren zahlreiche, zumeist standardisierte Testverfahren zur Untersuchung der antibakteriellen Wirksamkeit verschiedenster Substanzen. Generell ist bei der Auswahl eines geeigneten Testverfahrens für die jeweilige Substanz zunächst wichtig, ob es sich um eine wasserlösliche Substanz handelt oder nicht.

Wasserlösliche Substanzen werden meist als Lösung oder Paste auf wässriger Basis „verarbeitet“. Die anzuwendenden Testverfahren basieren daher ebenfalls auf einer wässrigen Lösung der Testsubstanz. Sie werden in „homogener“ Phase mit den Bakterien untersucht.

Wasserunlösliche Substanzen dagegen liegen stets „heterogen“ vor. Neben der Substanz selbst sind vor allen Dingen ihre Verarbeitung und die daraus resultierende Oberflächenstruktur relevant. Wichtige Varianten sind hier kompakte Filme sowie poröse Fasergewebe.

Bei der Untersuchung von Oberflächen, d.h. Filmen oder Fasern, die keine inhärent antibakterielle Aktivität aufweisen, sondern durch ein antibakterielles Additiv antibakteriell modifiziert wurden, ist außerdem der generelle Mechanismus der antibakteriellen Ausrüstung von Bedeutung (Abbildung 100).

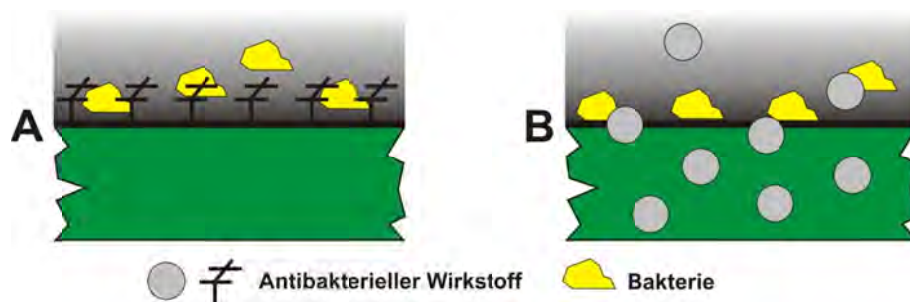


Abbildung 100: Schematische Darstellung des (A) Oberflächen- und des (B) Freisetzungsmechanismus antibakterieller Wirkstoffe.

Zum einen kann der Wirkstoff nach dem Oberflächenmechanismus fest (chemisch) an die Oberfläche des Substrats gebunden sein. Auch kann das gesamte Material aus dem Wirkstoff selbst bestehen. Die antimikrobielle Wirkung der Oberfläche bleibt auch bei Waschen des Substrats erhalten. Das Ausreten bzw. die Freisetzung des antibakteriellen Wirkstoffs ist nicht möglich, d.h. die Wirkung ist per-

manent. Zum anderen kann der antibakterielle Wirkstoff nach dem Freisetzungsmechanismus schwach (physikalisch) an der Oberfläche gebunden bzw. im ganzen Substrat verteilt vorliegen. Der Wirkstoff kann in diesem Fall ebenfalls an der Oberfläche des Substrats seine Wirkung entfalten oder aber, wenn er z.B. wasserlöslich ist, aus dem Substrat freigesetzt werden, d.h. in Lösung gehen und somit in „homogener“ Phase aktiv werden. Durch die Freisetzung nimmt die Menge des antimikrobiellen Wirkstoffs im Substrat langsam ab, die Wirkung geht mit der Zeit verloren.

Aufgrund dieser vielfältigen Möglichkeiten ist die Auswahl geeigneter Tests für ein bestimmtes Material oft schwierig. Im Folgenden soll eine Reihe von Testvarianten, die zum Teil aus standardisierten Methoden im Rahmen dieser Arbeit für die synthetisierten Materialien entwickelt wurden, vorgestellt werden.

„wasserlösliche“ Substanzen – Lösungen und Dispersionen

Wichtig für diese Testverfahren ist die Stabilität der zu untersuchenden Testlösung bzw. -dispersion unter den vorliegenden Testbedingungen. Ein Ausfallen der Lösung oder Kollabieren der Dispersion verfälscht die Testergebnisse.

MHK – Minimale Hemmkonzentration

Die Wirksamkeit von antibakteriellen Substanzen ist, besonders in Lösungen, konzentrationsabhängig. Erst oberhalb der so genannten minimalen Hemmkonzentration (MHK) der antibakteriellen Substanz, der minimalen Konzentration, bei der das Wachstum eines mikrobiellen Erregers über eine bestimmte Zeit gerade noch gehemmt wird, tritt eine Verminderung des bakteriellen Wachstums auf.^[226] Die Bestimmung dieser Konzentration erfolgt in Deutschland auf der Grundlage der DIN 58940 „Empfindlichkeitsprüfung von mikrobiellen Krankheitserregern gegen Chemotherapeutika“. Diese beinhaltet drei verschiedene Varianten: die Mikro-, die Agardilutionsmethode sowie die Agardiffusionsmethode.

1. Mikrodilutionsmethode (DIN 58940-8 und Beiblätter)

Eine geometrische Verdünnungsreihe der Testsubstanz im Nährmedium (gegebenenfalls auch Phosphatpuffer oder entionisiertes Wasser) sowie eine Sterilitäts- oder Negativkontrolle werden mit dem Testbakterium inokuliert und nach einer Inkubationszeit von 18 – 24 h (je nach getestetem Erreger)

visuell ausgewertet. Die Konzentration der Testsubstanz, bei der keine Trübung, d.h. kein sichtbares Wachstum, erkennbar ist, wird als minimale Hemmkonzentration bezeichnet (Abbildung 101).

Der Test kann leicht standardisiert und sogar automatisiert werden. Die Methode erlaubt eine gute Vergleichbarkeit von Tests verschiedener Serien. Außerdem kann die Bestimmung der minimalen bakteriziden Konzentration (MBK, siehe unten) direkt angeschlossen werden. Entscheidende Nachteile sind die visuelle, d.h. subjektive und daher nicht standardisierbare, Auswertung sowie die fehlende Unterscheidung von Rein- und Mischkulturen. Letzteres bedeutet, dass eine Kontamination der Proben mit Fremdmikroorganismen nicht erkennbar ist.

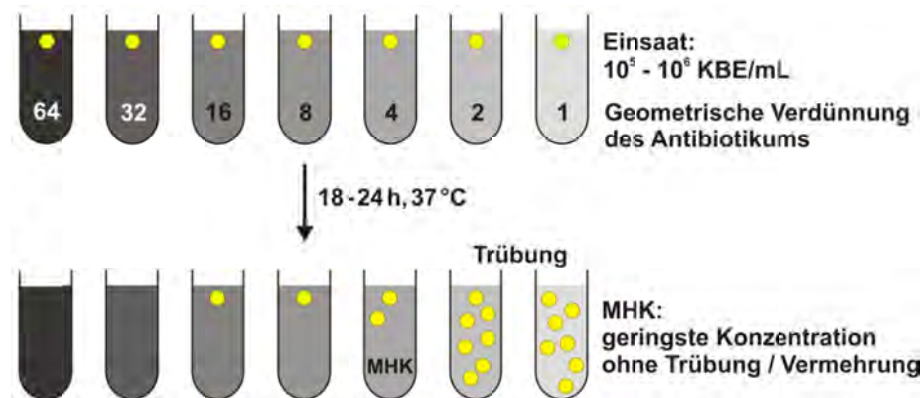


Abbildung 101: Schematische Darstellung der Bestimmung der MHK nach der Mikrodilutionsmethode.

2. Agardilutionsmethode (DIN 58940-6)

Diese Methode ist eine Variante der Mikrodilutionsmethode. Als Verdünnungsmedium wird hier statt flüssigem Nährmedium Agar verwendet. Diesem wird die Testsubstanz zugefügt solange es flüssig ist und die Mischung anschließend in sterile Petrischalen gegossen. Nach dem Erkalten wird das Inokulum auf die Oberfläche aufgetragen. Nach Inkubation für die gewünschte Zeit kann das makroskopisch sichtbare Wachstum „abgelesen“ werden.

Vorteilhaft ist hier die Möglichkeit Kontaminationen leicht zu identifizieren. Andererseits ist der Arbeits- sowie Zeitaufwand deutlich höher und die Bestimmung der MBK (siehe unten) nicht in Kombination möglich.

3. Agardiffusionsmethode (DIN 58940-3)

Der Agardiffusionstest beruht auf einem anderen Prinzip als die Dilutionsmethoden. Eine definierte Menge der Testsubstanz wird auf einen Wirkstoffträger aufgetragen. Dieser wird auf die Oberfläche einer zuvor gleichmäßig inokulierten Agarplatte gelegt. Der wasserlösliche Wirkstoff diffundiert in das Agar, d.h., es bildet sich ein radial abfallender Konzentrationsgradient der Testsubstanz mit dem Maximum am Wirkstoffträger. Sind die getesteten Bakterien empfindlich gegen den Wirkstoff, so bildet sich um den Wirkstoffträger ein so genannter Hemmhof, eine Zone in der kein Bakterienwachstum zu erkennen ist. Der Durchmesser dieses Hofes ist ein Maß für die Empfindlichkeit des Erregers gegen die Testsubstanz. Er erlaubt Rückschlüsse auf die MHK.

Diese Methode ist zwar sehr einfach und wenig zeitintensiv, erlaubt aber nicht das direkte „Ablesen“ der MHK.

MBK – Minimale bakterizide Konzentration

Die minimale bakterizide Konzentration (MBK) eines antibakteriellen Wirkstoffs beschreibt die Konzentration, bei der innerhalb eines bestimmten Zeitraums 99,9% (log 3 Reduktion, vgl. Abschnitt 4.4.2) der dem Wirkstoff ausgesetzten Bakterien abgetötet wurden. Im Gegensatz zur MHK kann die MBK nur für antibakterielle Substanzen ermittelt werden, die nicht nur eine bakteriostatische, sondern auch eine bakterizide Wirkung haben.

Die Bestimmung der MBK erfolgt im Allgemeinen in Kombination mit der MHK Bestimmung nach der Mikrodilutionsmethode (Abbildung 102).

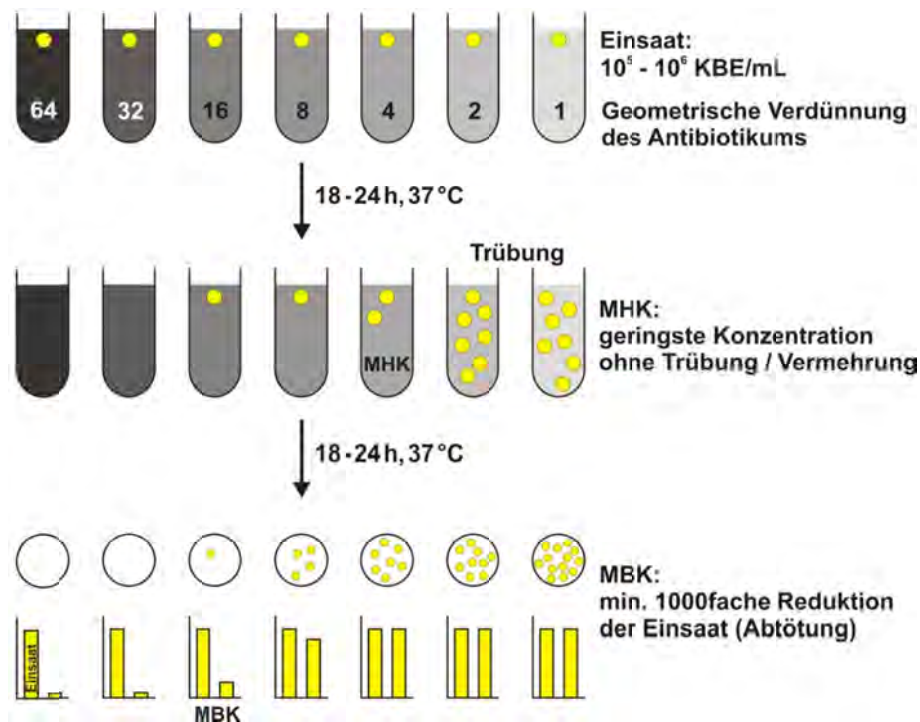


Abbildung 102: Schematische Darstellung der Bestimmung der MBK in Kombination mit der Bestimmung der MHK nach der Mikrodilutionsmethode.

Das heißt die Testlösungen aus der MHK Ermittlung, die bei der Auswertung keine Trübung, also kein Bakterienwachstum zeigten, werden durch Ausplattieren auf Agarplatten unter die entsprechende MHK verdünnt. Nach Inkubation für weitere 18 – 24 h (je nach Erreger) wird aus dem makroskopisch sichtbaren Wachstum die Lebendzellzahl bestimmt und aus diesen durch den Vergleich mit einer Wachstums- oder Positivkontrolle die MBK bestimmt. Diese liegt, wie bereits erwähnt, bei der Konzentration der Testsubstanz, die eine log 3 Reduktion (99,9%) des Bakterienwachstums bewirkt.

Zeitabhängigkeit

Für viele Anwendungen, gerade im medizinischen Bereich, ist nicht nur die benötigte Konzentration eines antibakteriellen Wirkstoffs von Interesse, sondern vor allen Dingen auch die Geschwindigkeit seiner Aktivität. Um diese untersuchen zu können, wurde die Mikrodilutionsmethode zur Bestimmung der MHK bzw. MBK modifiziert. Eine geometrische Verdünnungsreihe der entsprechenden Substanz im Medium (gegebenenfalls auch Phosphatpuffer oder entionisiertes Wasser) wird mit dem gewünschten Bakterium inokuliert. Während der Inkubation werden nach bestimmten Zeitintervallen

len, z.B. 10 min, 30 min, 1 h und 2 h, jeweils Proben aus den Testlösungen sowie einer Wachstumskontrolle entnommen, gegebenenfalls verdünnt und auf Agarplatten ausplattiert. Nach Inkubation der Agarplatten für 24 h wird die Lebendzellzahl aus dem makroskopisch sichtbaren Wachstum bestimmt. Aus dem zeitlichen Verlauf der Bakterienreduktion können Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der antibakteriellen Aktivität gezogen werden.

wasserunlösliche Substanzen – Filme und Faservliese und freigesetzte wasserlösliche Substanzen – Filme/Vliese mit Additiven

Im Gegensatz zu den wasserlöslichen ist die Bestimmung der MHK oder MBK bei unlöslichen Substanzen wenig sinnvoll. In einigen Fällen bietet sich jedoch eine analoge Bestimmung der benötigten Menge der unlöslichen Substanz an, um eine bestimmte Menge Bakterien zu töten. Dazu kann eine modifizierte Mikrodilutionsmethode (beruhend auf ASTM E 2149-01, Schüttelflaschentest) verwendet werden. Statt der geometrischen Verdünnungsreihe werden lediglich verschiedene Mengen der zu testenden Substanz eingesetzt. Diese Untersuchung ist stark fehlerbehaftet, da das heterogene Testsubstrat unter Umständen, z.B. durch Aggregation, nicht gleichmäßig in der Testlösung verteilt vorliegt. Außerdem muss durch einen weiteren Test überprüft werden, ob die Reduktion der Bakterienzahl tatsächlich auf einer antibakteriellen Wirkung und nicht auf der Adhäsion oder Filtrierung der Bakterien durch das Testmaterial beruht (siehe unten).

Freisetzung wasserlöslicher Substanzen

Um eine Freisetzung eines wasserlöslichen Wirkstoffs aus dem unlöslichen Testmaterial zu beweisen oder widerlegen zu können, wird eine Form des Agardiffusionstests angewendet. Eine Probe des Testmaterials wird auf eine zuvor gleichmäßig mit dem Testbakterium geimpfte Agarplatte gelegt. Wird nach Inkubation für 18 – 24 h die Ausbildung eines Hemmhofs beobachtet, kann daraus geschlossen werden, dass ein antibakterieller Wirkstoff aus dem zu testenden Material freigesetzt wurde.

Zeitabhängigkeit

Sowohl bei Freisetzung eines antibakteriellen Wirkstoffs aus einem Substratmaterial als auch bei inhärent antibakteriellen unlöslichen Materialien kann wie bei den wasserlöslichen Substanzen eine

Untersuchung der Geschwindigkeit ihrer Wirksamkeit analog durchgeführt werden. Wichtig ist jedoch auch hier, dass parallel dazu gezeigt wird, dass keine Adhäsion lebender Bakterien an der Oberfläche des Testsubstrats stattfindet.

Adhäsion von Bakterien bzw. Bakteriophobie

Die bakterizide Wirkung eines Materials ist zwar die sicherste Methode Übertragung der Bakterien zu vermeiden, jedoch bietet sich noch eine andere Möglichkeit. Das betreffende Material könnte statt bakterizider Wirkung eine bakteriophobe Eigenschaft aufweisen. D.h., aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit des Materials ist es den Bakterien nicht möglich an der Oberfläche anzuhaften, sich zu vermehren und potentiell übertragen zu werden.

Für den Test auf eine bakteriophobe Oberfläche wird das zu testende Material in Nährmedium suspendiert und mit dem Testerreger inokuliert. Nach einer bestimmten Kontaktzeit wird das Testmaterial entnommen und in Phosphatpuffer mehrfach gewaschen. Anschließend werden Proben der Waschlösungen auf Agarplatten ausplattiert. Zusätzlich wird das Testmaterial mehrfach auf eine Agarplatte getupft und schließlich abgelegt. Nach Inkubation für 18 – 24 h wird das makroskopisch sichtbare Wachstum der Bakterien ausgewertet.

Dieser Test eignet sich ebenso für die Bestimmung der Bakteriophobie eines Materials als auch für die Überprüfung des Adhäsionsvermögens von Bakterien an diesem.

7.2 Untersuchungen der hergestellten Materialien

Es wurden verschiedene Untersuchungen zu den antibakteriellen Eigenschaften der synthetisierten QPU sowie des Basispolymers P(TDI-DEMA) als Referenz durchgeführt. Zum einen wurden mit den hergestellten Nanofaservliesen und Filmen „heterogene“ Substrate untersucht. Die hergestellten sekundären QPU Dispersionen erlaubten die Bestimmungen der antibakteriellen Wirksamkeit in quasi „homogener“ Phase. Für die Dispersionen konnte daher eine Konzentrationsabhängigkeit der Wirkung ermittelt werden. Für alle Proben wurde die Zeitabhängigkeit, d.h. die Geschwindigkeit, der antibakteriellen Aktivität untersucht. Die verwendeten Methoden wurden bereits in Abschnitt 7.1 eingehend beschrieben.

7.2.1 Aus Lösung gesponnene Vliese

Jeweils ca. 20 mg der in Abschnitt 6.1 beschriebenen Faservliese wurden mit einer zu diesem Zeitpunkt ca. $1,6 \cdot 10^6$ KBE/mL enthaltenen Lösung inokuliert. Nach 2 min, 30 min, 1 h und 2 h wurde jeweils eine Probe entnommen und nach Abschnitt 10.7.10.1 untersucht. Abbildung 103 zeigt exemplarisch Ausschnitte der Agarplatten der Untersuchung des Faservlieses aus $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_F) nach Inkubation bei 37 °C (24 h). Tabelle 16 fasst die durch Lebendzellzahlbestimmung nach Abschnitt 10.7.6.2 ermittelten Bakterienreduktionen zusammen. Im Fall der Referenzproben aus reinem Basispolymer (JH80 sowie JH43) konnte keine Reduktion der Bakterienanzahl im betrachteten Zeitraum festgestellt werden.

Tabelle 16: Zeitabhängigkeit der Bakterienreduktion durch Faservliese aus QPU nach Abschnitt 10.7.10.1.

QPU	Probe	Bakterienreduktion nach			
		2 min	30 min	60 min	120 min
$\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$	JH83_F	50%	log 3	log 4	$\geq \log 4$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$	JH83_B	65%	log 3	log 4	$\geq \log 4$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{Br}^-$	JH83_C	75%	log 3	log 4	$\geq \log 4$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{-PU}^+\text{Br}^-$	JH83_A	50%	log 2	log 3	log 4
$\text{C}_4\text{H}_9\text{-PU}^+\text{Br}^-$	JH83_K	65%	log 2	log 2	log 4
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-PU}^+\text{Br}^-$	JH83_H	55%	log 1	log 1	log 4
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-PU}^+\text{Br}^-$	JH83_D	60%	log 1	log 1	log 4
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-PU}^+\text{Br}^-$	JH83_G	70%	log 1	log 1	log 3
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-PU}^+\text{Br}^-$	JH83_E	75%	log 1	log 1	log 3
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-PU}^+\text{Br}^-$	JH83_I	70%	log 1	log 1	log 3
P(TDI-DEMA)	JH80	0%	0%	0%	0%
	JH43	0%	0%	0%	0%

log 1 = 90%

log 2 = 99%

log 3 = 99,9%

log 4 = 99,99%

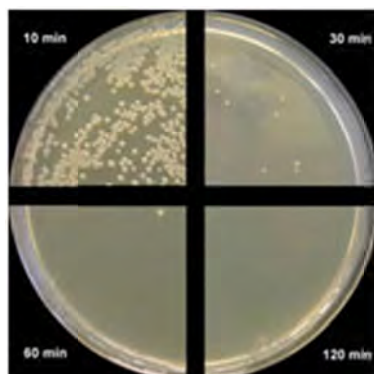


Abbildung 103: Wachstum der Proben (unverdünnt) von $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_F) nach bestimmten Zeitintervallen.

Eine detailliertere Übersicht über die erreichte Bakterienreduktion in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der Faservliese mit *E. coli* liefert die graphische Darstellung in den Abbildungen 104 bis 106.

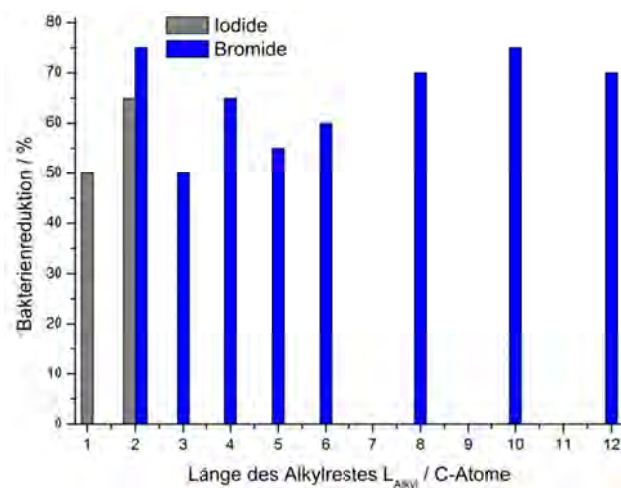


Abbildung 104: Bakterienreduktion in Abhängigkeit von der Länge der Alkylseitenketten nach 2 min Kontakt der Faservliese mit *E. coli*

Innerhalb der ersten etwa 2 min kann für alle Proben bereits eine Reduktion des Bakterienwachstums von >50% beobachtet werden. Es lässt sich jedoch noch keine Abhängigkeit der Reduktionsstärke von der Länge des Alkylrestes oder dem Gegenion feststellen. Da nicht alle Proben zum exakt gleichen Zeitpunkt angefertigt werden konnten, in der kurzen Zeitspanne von 2 - 3 min aber bereits eine so starke Reduktion stattfand, können die beobachteten Unterschiede nicht zweifelsfrei mit der Wirkung der Probe in Verbindung gebracht werden.

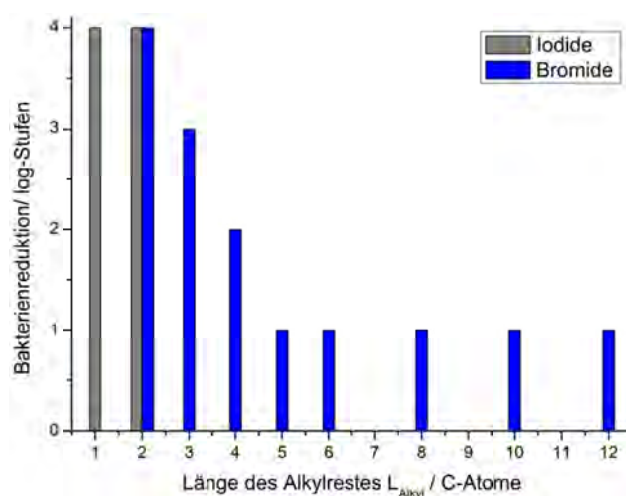


Abbildung 105: Bakterienreduktion in Abhängigkeit von der Länge der Alkylseitenketten nach 1 h Kontakt der Faservliese mit *E. coli*.

Nach 1 h Kontaktzeit (Abbildung 105) bei Raumtemperatur zeigen sich weitaus deutlichere Unterschiede, außerdem verursacht hier die zeitliche Differenz der Probenherstellung von ca. 3 min keine nennenswerten Fehler mehr. Es wird deutlich, dass die Proben mit kürzeren Alkylseitenketten eine stärkere antibakterielle Wirkung aufweisen als die Proben mit längeren. Auch hier kann jedoch kein Unterschied zwischen den Gegenionen festgestellt werden.

Der nach einer Kontaktzeit von 1 h beobachtete Trend für die Länge der Alkylseitenkette wird durch die Untersuchung der Proben nach 2 h (Abbildung 106) bei Raumtemperatur bestätigt. Im Vergleich zu 1 h Kontaktzeit konnte jedoch erneut eine Erhöhung der Bakterienreduktion beobachtet werden. Für $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ sowie $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{Br}^-$ konnte keinerlei Bakterienwachstum mehr festgestellt werden (99,99% Reduktion der Bakterienzahl). Die beobachtete antibakterielle Aktivität gegen *E. coli* der Fasern aus den quaternisierten Polyurethanen ist im Vergleich zu Fasern aus ähnlichen bekannten Materialien sehr effektiv und schnell. Yao et al. berichteten über die antibakterielle Aktivität elektrogesponnener Polyurethanvliese, die durch UV-induzierte Oberflächenpfropfung von Poly(4-vinyl-*N*-hexylpyridiniumbromid) funktionalisiert wurden.^[181] Diese erreichten eine Reduktion von *E. coli* um 99,9% erst nach 4 h Inkubationszeit. Die von Jeong et al. beschriebenen elektrogesponnenen Polyurethanvliese mit quartären Ammoniumfunktionen zeigten auch nach 24 h Inkubation noch nicht die selbe Effizienz gegen *E. coli*.^[180]

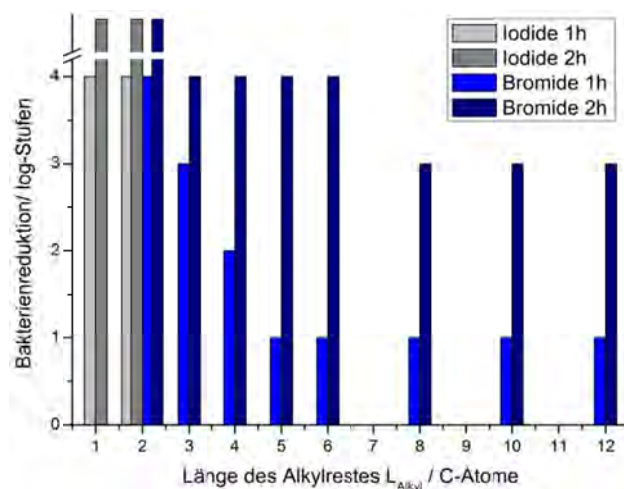


Abbildung 106: Bakterienreduktion in Abhängigkeit von der Länge der Alkylseitenketten nach 1 h und 2 h Kontakt der Faservliese mit *E. coli*.

Um sicherstellen zu können, dass die Reduktion der Lebendzellzahl auf der antibakteriellen Wirkung der getesteten Materialien beruht bzw. dass keine „Filtration“ lebender Bakterien durch Adhäsion dieser an den Proben stattfand, wurden die Testmaterialien nach einer Kontaktzeit von 2 h mit der Bakteriensuspension nach Abschnitt 0 auf Bakterienwachstum an der Oberfläche getestet. Keine der untersuchten Proben wies ein Bakterienwachstum auf. Wie in Abschnitt 6.1 schon erläutert verlieren jedoch die Faservliese mit kurzkettigen Alkylresten aufgrund ihrer hohen Hydrophilie ihre Faserstruktur und eignen sich daher nicht für eine Mehrfachanwendung. Bei den Faservliesen aus $C_{10}H_{21}-PU^+Br^-$ und $C_{12}H_{25}-PU^+Br^-$ blieb die Faserstruktur auch nach Behandlung mit Wasser vollständig erhalten. Die nach Abschnitt 10.7.10.1 getesteten Vliese wurden daher mit Wasser mehrfach gewaschen und erneut unter den gleichen Testbedingungen untersucht. Auf eine quantitative Bestimmung der Lebendzellzahl nach Abschnitt 10.7.6.2 wurde in diesem Fall jedoch verzichtet. Abbildung 107 zeigt Ausschnitte der Agarplatten der zweiten Untersuchung des Faservlies aus $C_{12}H_{25}-PU^+Br^-$ (JH83_I) nach Inkubation bei 37 °C (24 h).

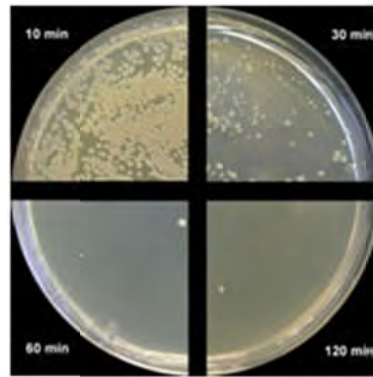


Abbildung 107: Wachstum der unverdünnt ausgestrichenen Proben (2. Test) von $C_{12}H_{25}-PU^+Br^-$ (JH83_I) nach bestimmten Zeitintervallen.

Die qualitative Auswertung (vgl. Abbildung 107) zeigt, dass auch bei einer wiederholten Verwendung des Vlies aus $C_{12}H_{25}-PU^+Br^-$ (JH83_I) nach etwa 1 h eine signifikante Reduktion der Bakterienzahl beobachtet werden kann. Dieses Ergebnis bestätigt die Hypothese, dass inhärent antibakterielle und gleichzeitig wasserstabile Materialien wie $C_{12}H_{25}-PU^+Br^-$ (JH83_I) prinzipiell zur Herstellung permanent antibakterieller Fasern geeignet sind.

7.2.2 Vliese aus QPU/Polyacrylat-Dispersion

Analog zu den aus DMF-Lösung gesponnenen Faservliesen wurden die QPU/Polyacrylat-Faservliese nach der photochemischen Vernetzung und dem Auswaschen des Matrixpolymers nach Abschnitt 10.7.10.1 auf antibakterielle Eigenschaften untersucht. Abbildung 108 zeigt exemplarisch für vier verschiedene QPU/Polyacrylat-Proben die Reduktion der Bakterienzahl (*E. coli*) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit.

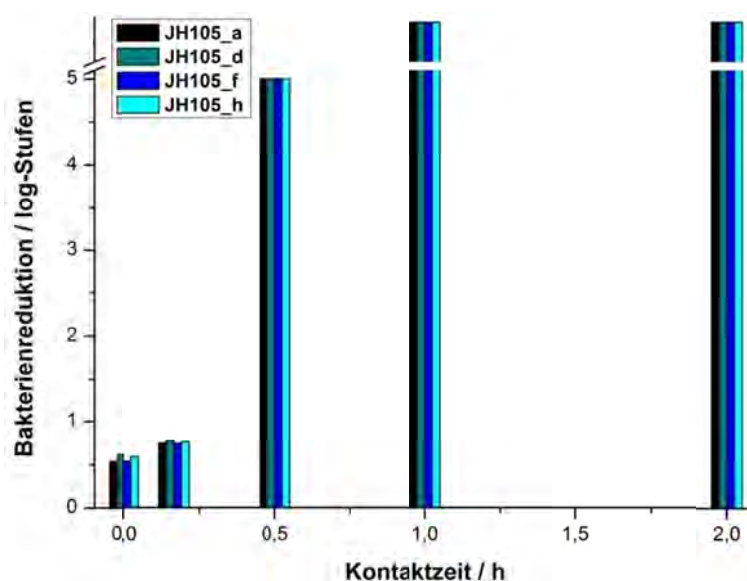


Abbildung 108: Bakterienreduktion (*E. coli*) abhängig von der Kontaktzeit für verschiedene QPU/Polyacrylat-Proben.

(JH105_a: 2,5 Gew% $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$, 5 Gew% PVA, 15 Gew% Polyacrylat, JH105_d: 2,5 Gew% $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$, 5 Gew% PVA, 15 Gew% Polyacrylat, JH105_f: 5 Gew% $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$, 10 Gew% PVA, 15 Gew% Polyacrylat, JH105_h: 5 Gew% $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-PU}^+\text{Br}^-$, 5 Gew% PVA, 15 Gew% Polyacrylat).

Obwohl die QPU/Polyacrylat-Fasern nur zu max. 25% aus QPU bestehen zeigen sie bereits nach kürzester Zeit eine Reduktion der Bakterienzahl um ca. 50%. Nach 30 min Kontaktzeit liegt die Bakterienreduktion bereits bei log 5 (99,999%). Nach 1 h ist kein Bakterienwachstum mehr nachweisbar.

Um die Permanenz der antibakteriellen Aktivität zu überprüfen wurden die getesteten Proben mit entionisiertem Wasser gewaschen und wiederholt nach Abschnitt 10.7.10.1 getestet. Auch bei diesen Tests wurde innerhalb von 30 min eine vollständige Reduktion der Bakterienzahl beobachtet.

7.2.3 Lösungen & Dispersionen

Für die verschiedenen Untersuchungen zur antibakteriellen Aktivität wurden geometrische Verdünnungsreihen (Tabelle 17) von den hergestellten sekundären Dispersionen und wässrigen Lösungen (vgl. Abschnitt 5.3.3) der quaternisierten Polyurethane angefertigt.

Tabelle 17: Verdünnungsreihe der Dispersionen, Konzentrationen inkl. Bakteriensuspension.

Verdünnung	Konzentration		Verdünnung	Konzentration	
	/ Gew%	/ mg·mL ⁻¹		/ Gew%	/ mg·mL ⁻¹
S00	1	10	S06	$1,56 \cdot 10^{-2}$	0,156
S01	0,5	5	S07	$7,81 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$
S02	0,25	2,5	S08	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
S03	0,125	1,25	S09	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$
S04	$6,25 \cdot 10^{-2}$	0,625	S10	$9,77 \cdot 10^{-4}$	$9,75 \cdot 10^{-3}$
S05	$3,13 \cdot 10^{-2}$	0,313	S11	$4,88 \cdot 10^{-4}$	$4,88 \cdot 10^{-3}$

Eine Untersuchung der minimalen Hemmkonzentration (MHK) gegen *E. coli* nach Abschnitt 10.7.7 und damit der minimalen bakteriziden Konzentration (MBK) nach Abschnitt 10.7.8 der Dispersionen der quaternisierten Polyurethane (vgl. Abschnitt 5.3.3) wurde durch die Trübung der Dispersionen erschwert, da Kernpunkt der MHK Bestimmung die optische Beurteilung der Testlösungen auf auftretende Trübung durch Bakterienwachstum ist. Auch im Fall der erhaltenen ungetrübten Lösungen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{Br}^-$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-PU}^+\text{Br}^-$ und $\text{C}_4\text{H}_5\text{-PU}^+\text{Br}^-$ war die Bestimmung der MHK und MBK durch die Eigentrübung der Testlösung, d.h. der Mischung aus QPU Lösung in reinem Wasser und Nährmedium, bei Konzentrationen $\geq 0,625$ mg/mL behindert. Abbildung 109 zeigt exemplarisch das erhaltene Testergebnis für die Dispersion von $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-PU}^+\text{Br}^-$.

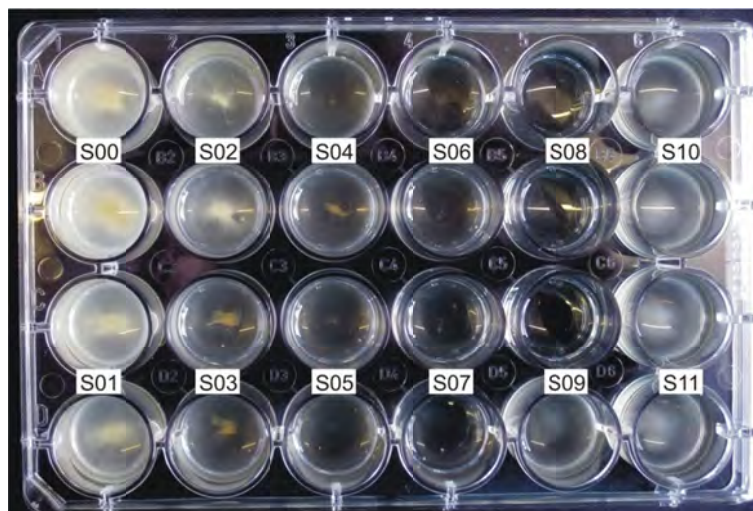


Abbildung 109: MHK Bestimmung der Dispersion von $C_5H_{11}-PU^+Br^-$.

Ein Referenzexperiment, bei dem zu den Dispersionen steriles Nährmedium zugegeben wurde, zeigte, dass die verbleibende Trübung der Testlösungen bei Konzentrationen $\geq 0,625$ mg/mL allein durch die Wechselwirkung der Lösungen bzw. Dispersionen mit dem Nährmedium zustande kommt. Im Rahmen der MBK Bestimmung der Proben konnte ebenfalls ausgeschlossen werden, dass die bei hohen Konzentrationen beobachtete Trübung der Testlösung nach Inkubation auf dem Wachstum der Bakterien beruhte. Die auf diese Weise bestimmten Werte für die MHK und die MBK der Lösungen bzw. Dispersionen der quaternisierten Polyurethane ist in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Minimale Hemmkonzentration (MHK) und minimale bakterizide Konzentration der QPU Dispersionen nach Abschnitt 10.7.7 und 10.7.8.

QPU	Probe	MHK / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	MBK / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
$CH_3-PU^+I^-$	JH83_F	19,5	78
$C_2H_5-PU^+I^-$	JH83_B	19,5	78
$C_2H_5-PU^+Br^-$	JH83_C	19,5	78
$C_3H_7-PU^+Br^-$	JH83_A	19,5	78
$C_4H_9-PU^+Br^-$	JH83_K	19,5	39
$C_5H_{11}-PU^+Br^-$	JH83_H	39	39
$C_6H_{13}-PU^+Br^-$	JH83_D	39	39

Die minimale Hemmkonzentration liegt für $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ bis $\text{C}_4\text{H}_9\text{-PU}^+\text{Br}^-$ bei 19,5 $\mu\text{g/mL}$. Für die Dispersionen von $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ und $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ wurde die MHK mit 39 $\mu\text{g/mL}$ angegeben, da das Ergebnis für 19,5 $\mu\text{g/mL}$ nicht eindeutig war. In diesem Fall war eine Probe der Doppelbestimmung getrübt, die andere jedoch nicht (vgl. Abbildung 109). Für die minimale bakterizide Konzentration wurde bei den Proben von $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ bis $\text{C}_3\text{H}_7\text{-PU}^+\text{Br}^-$ eine Konzentration von 78 $\mu\text{g/mL}$, und für die Proben von $\text{C}_4\text{H}_9\text{-PU}^+\text{Br}^-$ bis $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ von 39 $\mu\text{g/mL}$ festgestellt, d.h., die MBK steigt mit der Länge der Alkylseitenkette, wie zu erwarten, leicht an. Für eine genauere Interpretation der Ergebnisse der MHK-Bestimmung reichen die vorliegenden Daten nicht aus.

Die sekundären Dispersionen wurden zusätzlich nach Abschnitt 10.7.10.2 auf die Zeitabhängigkeit ihrer antibakteriellen Aktivität getestet. Die in den Tabellen 19 und 20 zusammengefassten Ergebnisse sind anschaulicher in den Abbildungen 110 bis Abbildung 112 dargestellt.

Tabelle 19: Zeitabhängige Bakterienreduktion der Dispersionsverdünnungsreihen von $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_F) und $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_B).

Verdünnung	Bakterienreduktion							
	JH83F	10 min	60 min	120 min	JH83B	10 min	60 min	120 min
S00-S06		≥ log 4	≥ log 4	≥ log 4		≥ log 4	≥ log 4	≥ log 4
S07		log 2	≥ log 4	≥ log 4		log 2	log 3	≥ log 4
S08		0	50%	80%		0	45%	80%
S09-S11		0	0	0		0	0	0

Tabelle 20: Zeitabhängige Bakterienreduktion der Dispersionsverdünnungsreihen von $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ (JH83_H) und $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ (JH83_D).

Verdünnung	Bakterienreduktion							
	JH83H	10 min	60 min	120 min	JH83D	10 min	60 min	120 min
S00-S05		≥ log 4	≥ log 4	≥ log 4		≥ log 4	≥ log 4	≥ log 4
S06		log 2	≥ log 4	≥ log 4		log 2	≥ log 4	≥ log 4
S07		log 1	log 2	log 3		95%	log 2	log 3
S08		75%	log 1	log 3		80%	log 2	log 3
S09		< 50%	70%	log 1		50%	70%	95%
S10		< 30%	< 50%	50%		< 30%	60%	70%
S11		< 20%	< 40%	< 40%		< 30%	< 40%	< 50%

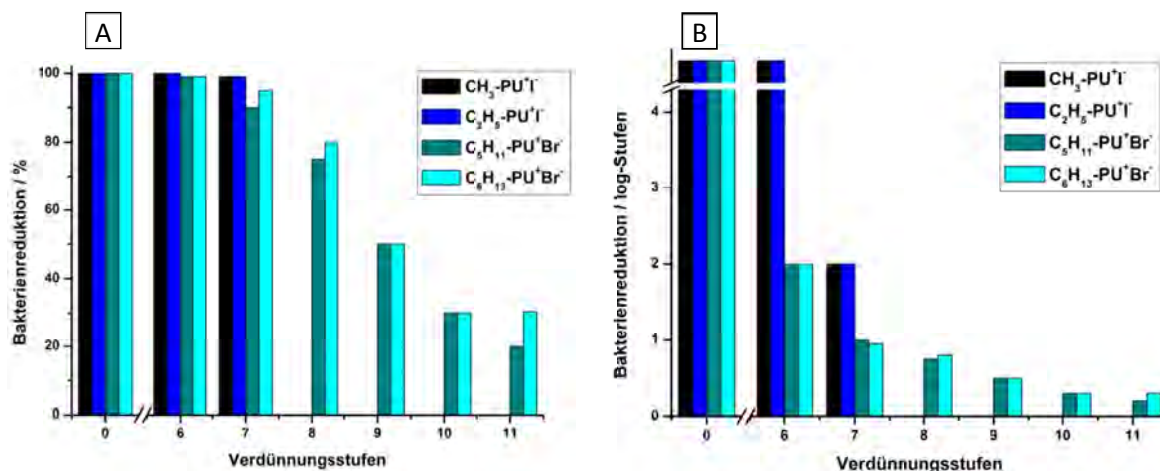


Abbildung 110: Bakterienreduktion (A) in Prozent und (B) in log-Stufen in Abhängigkeit von der Länge der Alkylseitenketten nach 10 min Kontakt der Faservliese mit *E. coli*.

Bereits nach einer Kontaktzeit von < 10 min weisen die Verdünnungsstufen S00 (1 mg/mL) bis S05 (313 µg/mL) bei allen Proben sowie S06 (156 µg/mL) bei CH₃-PU⁺I⁻ (JH83_F) und C₂H₅-PU⁺I⁻ (JH83_B) eine Bakterienreduktion von ≥ log 4 auf, d.h., auch bei einer Verdünnung von 1:100 der Testlösung konnte kein Bakterienwachstum mehr festgestellt werden. Die Verdünnung S06 von C₅H₁₁-PU⁺Br⁻ (JH83_H) und C₆H₁₃-PU⁺Br⁻ (JH83_D) zeigen zu diesem Zeitpunkt eine Reduktion von log 2. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die QPU mit kürzeren Alkylketten eine höhere antibakterielle Wirkung haben könnten. Betrachtet man allerdings das Ergebnis für die höheren Verdünnungsstufen für die höheren Verdünnungsstufen S08 (39 µg/mL) bis S11 (4,9 µg/mL), zeigt sich der gegenteilige Trend. In S08 ist die Aktivität bei C₅H₁₁-PU⁺Br⁻ (JH83_H) und C₆H₁₃-PU⁺Br⁻ (JH83_D) mit einer Reduktion von 75% bzw. 80% nach nur 10 min noch immer sehr deutlich. Ab dieser Verdünnungsstufe ist für CH₃-PU⁺I⁻ (JH83_F) und C₂H₅-PU⁺I⁻ (JH83_B) keinerlei antibakterielle Wirkung mehr feststellbar.

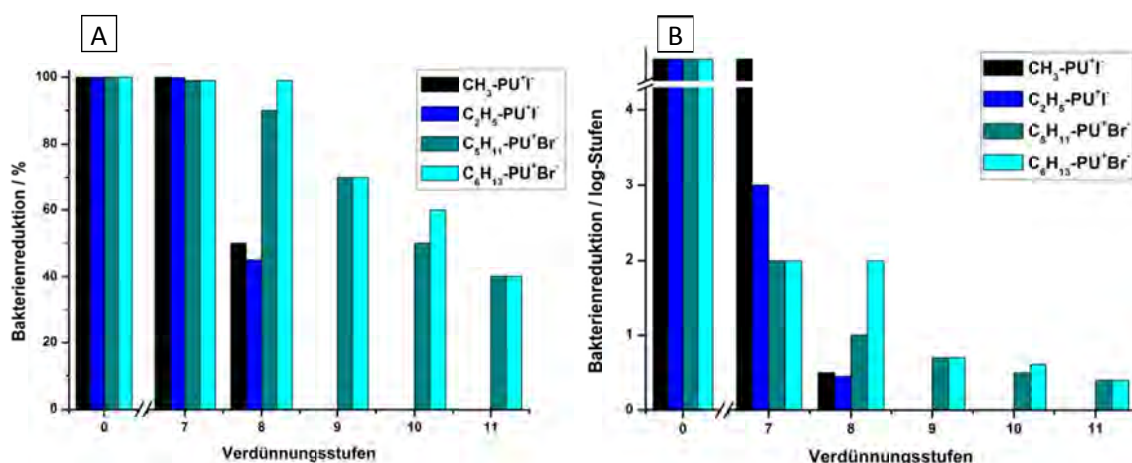


Abbildung 111: Bakterienreduktion (A) in Prozent und (B) in log-Stufen in Abhängigkeit von der Länge der Alkylseitenketten nach 60 min Kontakt der Faservliese mit *E. coli*.

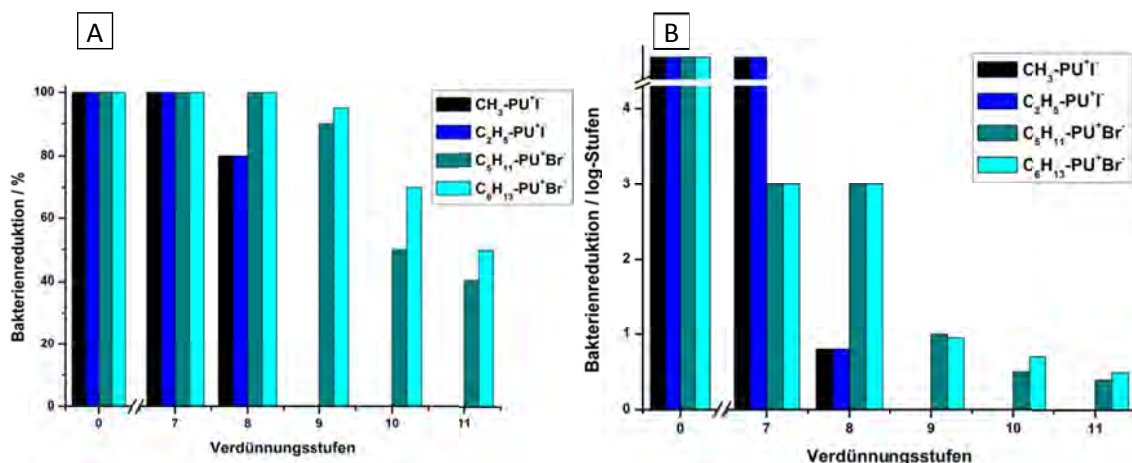


Abbildung 112: Bakterienreduktion (A) in Prozent und (B) in log-Stufen in Abhängigkeit von der Länge der Alkylseitenketten nach 120 min Kontakt der Faservliese mit *E. coli*.

Der nach einer Kontaktzeit von 10 min beobachtete Trend setzt sich für die längeren Kontaktzeiten von 1 h bzw. 2 h fort. Für die hohen Verdünnungsstufen S09 (19,5 µg/mL) bis S11 (4,9 µg/mL) zeigen nur die Proben von $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ (JH83_H) und $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-PU}^+\text{Br}^-$ (JH83_D) eine Reduktion des Bakterienwachstums. Eine Reduktion von log 3, d.h. eine bakterizide Wirkung (vgl. Abschnitt 7.1), wurde für diese Proben bis S08 (39 µg/mL) beobachtet, für die Proben $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_F) und $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$ (JH83_B) nur bis S07 (78 µg/mL). Die unterschiedliche Wirksamkeit der Dispersionen könnte dabei zum einen auf den verschiedenen Alkylseitenkettenlängen, zum anderen aber auch auf dem unterschiedlichen Gegenion beruhen. Eine genauere Analyse konnte anhand der vorliegenden Daten nicht erfolgen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass für niedermolekulare quartäre Ammoniumverbindungen (QAV) die antibakterielle Aktivität in Lösung in Abhängigkeit der n-Alkylseitenkettenlänge eine parabolische Form aufweist. Für $n < 4$ und $n > 18$ tritt keine nennenswerte antibakterielle Aktivität auf, die maximale Aktivität liegt abhängig von der Bakterienart zwischen $n = 12$ und $n = 16$.^[10, 11] Die QAV müssen eine hinreichende Lipophilie aufweisen, um in die Zellmembran der Bakterien eindringen zu können, dürfen aber nicht zu hydrophob sein, um überhaupt mit der stark geladenen Zelloberfläche wechselwirken zu können. Dieser Trend für niedermolekulare QAV kann aufgrund der Hydrophobie des Polymerrückgrates für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten quartären Polyurethane, d.h. polymere quartäre Ammoniumverbindungen, nicht bestätigt werden. Nur die QPU mit Alkylseitenkettenlängen von $n \leq 6$ können überhaupt in eine wässrige Lösung bzw. Dispersion gebracht werden. Für die Dispersionen bei hohen Konzentrationen ($\geq 78 \mu\text{g/mL}$) unterscheidet sich die antibakterielle Aktivität der QPU mit verschiedenen Längen der Alkylseitenketten ($1 \leq n \leq 6$) kaum, d.h. die Derivate mit den kürzeren Seitenketten zeigen eine marginal höhere Aktivität. Für kleinere Konzentrationen konnte für diese Derivate jedoch keine antibakterielle Aktivität mehr beobachtet werden, während die Wirkung der Derivate mit $n \geq 5$ noch immer eine deutliche Reduktion der Bakterienzahl bewirkten.

7.2.4 Dispersion auf Baumwollgewebe

Die in 6.4 beschriebenen mit verschiedenen quaternisierten Polyurethanen beschichteten Baumwollproben wurden ebenfalls nach Abschnitt 10.7.10.1 auf eine antibakterielle Wirkung getestet. Alle Proben (nach 10 min, 30 min, 1 h, 2 h) zeigten nach Inkubation für 24 h keinerlei Bakterienwachstum. Eine Überprüfung der Adhäsion von Bakterien am Gewebe nach Abschnitt 10.7.11 zeigte ebenfalls kein Bakterienwachstum an. Die Proben wurden anschließend mit entionisiertem Wasser gewaschen und erneut mit einer Bakteriensuspension ($\approx 100.000 \text{ KBE/mL}$) inokuliert. Auch bei diesen Proben konnte nach 24 h kein Bakterienwachstum sowie keine Adhäsion der Bakterien am Baumwollgewebe festgestellt werden. Die antibakterielle Aktivität der Baumwollproben bleibt beim Waschen (mit kaltem Wasser) erhalten bzw. kann regeneriert werden.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden antibakterielle Materialien auf der Basis kationischer Polyurethane entwickelt. Diese wurden mit Hilfe des Elektrosinnens sowie des Dipcoatings sowohl aus organischer Lösung wie auch wässriger Dispersion verarbeitet. Zur Überprüfung der antibakteriellen Aktivität der erhaltenen Materialien wurden zunächst verschiedene standardisierte mikrobiologische Untersuchungsmethoden auf die speziellen Anforderungen der vorliegenden Systeme angepasst und anschließend die verschiedenen Systeme auf ihre Wirkung untersucht. Dabei wurden die gram-negativen *Escherichia coli* als Modellorganismus ausgewählt.

Die Synthese des kationischen Polyurethans erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurde ein nicht ionisches Basispolymer aus 2,4-Toluoldiisocyanat und Diethanol-*N*-methylamin hergestellt. Im Zuge der Synthese wurde dabei der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter mit Hilfe gelpermeationschromatographischer Untersuchungen der Reaktionslösungen untersucht. Dabei konnte eine besonders starke Abhängigkeit des erreichten Molekulargewichts von der Stöchiometrie der Reaktion festgestellt werden. Die erhaltenen Polymere zeigten eine hohe Neigung zur Plastifizierung durch Wasser, die einen starken Einfluss auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Polymere hatte.

Die Einführung kationischer Gruppen im Basispolymer erfolgte durch eine polymeranaloge Quaternisierung der im Polymerrückgrat enthaltenen tertiären Aminfunktionen mit verschiedenen Alkylhalogeniden. Der Quaternisierungsgrad konnte dabei durch Variation der zugegebenen Menge des entsprechenden Alkylhalogenids sowie der Reaktionszeit und -temperatur eingestellt werden. Die Polymere zeigten eine Abhängigkeit des Glaspunkts von der Länge der eingefügten Alkylkette zwischen 165 C für CH₃-PU⁺I⁻ und 130 C für C₁₂H₂₅-PU⁺Br⁻. Aufgrund des hohen Glaspunktes waren die Filme der Polymere sehr hart und brüchig. Im Gegensatz zu den nicht ionischen Basispolymeren hatte eine mögliche Plastifizierung durch Wasser keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, d.h. die quaternisierten Polyurethane wiesen eine Reißdehnung von nur 5% auf, während die nicht-ionischen Basispolymere bis zu 900% Reißdehnung zeigten.

Die Verarbeitung der quaternisierten Polymere erfolgte zunächst aus DMF-Lösung. Lösungen mit 40 Gew% Polymeranteil konnten durch Elektrosinnen zu Fasern mit relativ geringen Durchmessern von 100 – 200 nm verarbeitet werden. Die Faservliese aus den quaternisierten Polyurethanen mit Alkylseitenketten > C₆H₁₃- veränderten sich bei Behandlung mit Wasser nicht, während die Vliese aus kurzkettiger quaternisierten Polyurethanen ihre Faserstruktur verloren und fast vollständig ver-

filmten. Eine Verbesserung der Wasserstabilität dieser Polyurethane konnte durch Verspinnen von Blends mit einem hochmolekularen hydrophoberen Basispolymer erreicht werden. Durch Verwendung von Polyurethanen mit einem geringeren Quaternisierungsgrad und damit geringerer Hydrophilie konnte keine Verbesserung der Wasserstabilität erreicht werden.

Die Faservliese aus den vollständig quaternisierten Polyurethanen zeigten innerhalb weniger Minuten eine Reduktion von *Escherichia coli* um 50 – 70%. Nach 2 h war für alle Proben eine Reduktion von mindestens log 3 (99,9%) und damit eine bakterizide Wirkung zu beobachten. Die Proben zeigten auch in wiederholten Untersuchungen noch eine starke und somit permanente antibakterielle Aktivität.

Um organische Lösungsmittel in der Verarbeitung der Polymere vermeiden zu können, wurden wässrige Dispersionen der quaternisierten Polyurethane mit Alkylseitenkettenlängen $\leq C_6H_{13}$ - hergestellt. Nach Auflösen der QPU in heißem Wasser konnten beim Abkühlen auf Raumtemperatur Dispersionen mit bis zu 5 Gew% $CH_3-PU^+I^-$, $C_2H_5-PU^+I^-$, $C_4H_9-PU^+Br^-$, $C_5H_{11}-PU^+Br^-$ und $C_6H_{13}-PU^+Br^-$ erhalten werden. $C_2H_5-PU^+I^-$ und $C_3H_7-PU^+Br^-$ hingegen blieben auch bei Temperaturen von 2 °C noch vollständig gelöst. Erst ab Konzentrationen von > 10% fielen diese Polyurethane beim Abkühlen wieder aus, bildeten jedoch keine stabilen Dispersionen. Quaternisierte Polyurethane mit Alkylseitenkettenlängen $> C_6H_{13}$ - konnten auf diese Weise in reinem Wasser nicht dispergiert werden. Durch den Zusatz von Polyvinylalkohol zur sterischen Stabilisierung neben der elektrostatischen Stabilisierung konnten jedoch auch Dispersionen dieser quaternisierten Polyurethane erhalten werden.

Die hergestellten sekundären Dispersionen zeichnen sich durch sehr hohe ζ -Potentiale (> 40 mV) bei Partikelgrößen von 50 – 700 nm aus. Die Dispersionen mit kleinen Partikeln blieben für mindestens 3 Wochen unverändert stabil, während die Dispersionen mit großen Partikeln innerhalb des gleichen Zeitraums deutlich sedimentierten. Es konnte für alle erhaltenen Dispersionen ein reversibles UCST-Verhalten beobachtet werden. Für die Reihe $C_4H_9-PU^+Br^-$, $C_5H_{11}-PU^+Br^-$ und $C_6H_{13}-PU^+Br^-$ wurde dabei eine Abhängigkeit der UCST von der Alkylseitenkettenlänge festgestellt. Die Dispersionen von $CH_3-PU^+I^-$ und $C_2H_5-PU^+I^-$ zeigten einen deutlich schärferen UCST-Übergang beim Abkühlen als die Bromid-derivate, jedoch war dieser nur begrenzt reversibel. Die minimale Hemmkonzentration sowie die minimale bakterizide Konzentration der Dispersionen wurden nach der Mikrodilutionsmethode bestimmt. Alle Dispersionen wiesen eine MHK von ≤ 39 $\mu\text{g/mL}$ und eine MBK von ≤ 78 $\mu\text{g/mL}$ auf.

Die Verarbeitung der sekundären Dispersionen bzw. Lösungen erfolgte zunächst nach Zugabe von Polyvinylalkohol als Matrixpolymer durch Elektrospinnen. Die erhaltenen, sehr dünnen Fasern wiesen kugelförmige Verdickungen mit Durchmessern von ca. 1 µm auf. In diesen Verdickungen konnte durch EDX-Messungen am Beispiel von Fasern aus $\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$ und PVA Iod nachgewiesen werden. Ob auch die Fasern Iod und damit höchstwahrscheinlich das quaternisierte Polyurethan enthalten, konnte aufgrund der mangelnden Auflösung der EDX-Messung nicht festgestellt werden. Das Herauslösen des Matrixpolymers durch Wasser führte zum Verlust der Faserstruktur. Die Menge der dispergierten quaternisierten Polymere reichte nicht aus um stabile Fasern oder auch eine durchgängige filmartige Oberfläche zu erhalten.

Aus diesem Grund wurde der Dispersion der QPU eine weitere, photovernetzbare Dispersion auf Basis eines emulsionspolymerisierten Acrylatcopolymers (hergestellt von Frau E. Giebel) zugefügt. Diese Dispersionsmischung konnte ebenfalls mit Polyvinylalkohol als Matrixpolymer durch Elektrospinnen zu Faservliesen verarbeitet werden. Diese wurden nach der Photovernetzung unter UV-Licht (ca. 2 h) durch Waschen mit Wasser vom Matrixpolymer befreit. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie konnte gezeigt werden, dass auch nach UV-Licht- und Wasserbehandlung stabile Fasern vorlagen. Auch in diesem Fall konnte durch EDX-Messungen Iod und damit das entsprechende quaternisierte Polyurethan qualitativ in den Fasern nachgewiesen werden. Auch die hohe antibakterielle Aktivität dieser Fasern im Vergleich zu Fasern, die nur aus der photovernetzbaren Dispersion hergestellt wurden spricht für das Verbleiben der quaternisierten Polyurethane in den Fasern. Auch hier konnte eine wiederholte, d.h. permanente antibakterielle Aktivität beobachtet werden.

Neben der Technik des Elektrospinnens wurde auch das Dipcoating von Baumwolle als Verarbeitungsmöglichkeit für Lösungen und Dispersionen der quaternisierten Polyurethane untersucht. Es konnte keine Veränderung der Faserstrukturen bzw. der Gewebeoberfläche der Baumwollproben durch die Beschichtung mit QPU-Lösungen oder –Dispersionen beobachtet werden. Die Verwendung von Polyacrylat-QPU-Dispersionen führte aufgrund des niedrigen Glaspunkts der Polyacrylatdispersion zum Verkleben der Baumwollfasern. Alle beschichteten Proben zeigten eine schnelle und starke Aktivität gegen *Escherichia coli*. Diese blieb wie bei den elektrogesponnenen Proben auch nach Waschen der Baumwollgewebe mit Wasser bei Raumtemperatur erhalten.

9 Ausblick

Die im vorangehenden Kapitel zusammengefassten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bilden eine Grundlage für zahlreiche weiterführende Untersuchungen und Modifizierungen des vorgestellten Konzepts.

Es konnte gezeigt werden, dass der Einbau quaternisierbarer Aminfunktionen in ein Polyurethan die nachträgliche Ausstattung des fertigen Polymers mit antibakteriellen Eigenschaften durch Reaktion mit Alkylierungsreagenzien erlaubt. Diese Materialien konnten durch verschiedenste Techniken verarbeitet werden. Eine mögliche Optimierung wäre das nicht ionische Basispolymer zunächst zu verarbeiten und erst danach durch eine heterogene Reaktion die Quaternisierung einzuführen. Dies wäre effektiver als eine Quaternisierung des gesamten Materials vor der Verarbeitung, da auf diese Weise nur die Oberfläche der Materialien, die mit den Bakterien in Kontakt kommt, antibakterielle Eigenschaften erhält.

Besonders interessant ist die Möglichkeit die Eigenschaften des Basispolymers durch eine Variation der Monomierzusammensetzung auf verschiedenste Anforderungen anzupassen. In der technischen Synthese wird in den meisten Fällen mehr als eine Diolkomponente zur Herstellung von Polyurethanen verwendet, was den Einsatz verschiedenartigster Monomerkomponenten in variabler Zusammensetzung erlaubt. Beispielsweise könnten durch den Zusatz von trifunktionalen Alkoholen und geringen Mengen Wasser auch antibakterielle Schaumstoffe hergestellt werden.

Durch die photovernetzbare Polyacrylat-Dispersion in Kombination mit der wässrigen Dispersion der quaternisierten Polyurethane können letztere aus wässrigem Medium verarbeitet werden und erhalten dennoch durch die nachträgliche Vernetzung eine hohe Wasserstabilität. Wünschenswert wäre es auf den Zusatz der Polyacrylat-Dispersion verzichten zu können und dennoch nach der Verarbeitung aus wässriger Dispersion wasserstabile Materialien zu erhalten. Dazu könnte eine Quaternisierung des Basispolymers mit einem photovernetzbaren Alkylierungsreagenz erfolgen. Erste Versuche mit Allylbromid zeigten sich vielversprechend. Jedoch könnte ein Derivat ähnlich dem in der Polyacrylat-Dispersion verwendeten Acrylbenzophenons aufgrund seiner Thermostabilität vorteilhaft sein.

Eine interessante Alternative zur Nachvernetzung von Materialien aus nicht wasserstabilen Materialien stellt die Herstellung von Dispersionen wasserstabiler Materialien durch das so genannte „solvent displacement“ dar. Die Dispersion wird erzeugt, indem Wasser in eine Lösung des wasserunlöslichen Materials in einem organischen Lösungsmittel gespritzt wird und letzteres anschließend aus der Mi-

schung entfernt werden kann. Voraussetzung ist, dass das verwendete Lösungsmittel mit Wasser mischbar ist und einen geringeren Siedepunkt als Wasser hat. Erste Versuche dieser Methode mit $C_{12}H_{25}-PU^+Br^-$ in Hexafluorisopropanol lieferten vielversprechende Ergebnisse.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellten mikrobiologischen Untersuchungen konnten bisher nur eine antibakterielle Aktivität der vorgestellten Materialien gegen einen gram-negativen Modellorganismus (*Escherichia coli*) nachweisen. Die vorliegenden Daten reichen jedoch nicht für eine genaue Analyse der Wirkungsweise der Materialien aus. Außerdem steht ein Nachweis der Wirksamkeit gegen andere Mikroorganismen, insbesondere gram-positive Bakterien, z.B. *Micrococcus luteus* oder *Staphylococcus aureus*, noch aus. Erste Vorversuche im Bezug auf eine Wirkung der Materialien gegen gram-positive Bakterien am Beispiel von *Micrococcus luteus* zeigen schon vielversprechende Ergebnisse.

Für eine Anwendung der quaternisierten Polurethane in verschiedensten Textilien ist eine hohe Waschbeständigkeit von besonderem Interesse. Die bisher diesbezüglich gewonnen Erkenntnisse sind zwar vielversprechend, können aber verglichen mit technisch üblichen Standardtestmethoden nur als positiv zu wertende Vorversuche gewertet werden.

10 Experimenteller Teil

10.1 Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Hersteller / Qualität	Vorbehandlung
2,4-Toluoldiisocyanat	Sigma Aldrich / 95%	destillativ gereinigt
Diethanol- <i>N</i> -methylamin	Acros Organics / 99%+	destillativ gereinigt
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan	Sigma Aldrich / 98%	umkristallisiert aus Cyclohexan
Tetrahydrofuran	BASF, technisch	getrocknet über Na bzw. P ₂ O ₅ , destilliert
Dimethylformamid	Acros Organics / 99,8% extra dry	eingesetzt wie erhalten
Cyclohexan	BASF, technisch	destillativ gereinigt
Toluol	BASF, technisch	destillativ gereinigt
Aceton	BASF, technisch	destillativ gereinigt
n-Hexan	BASF, technisch	destillativ gereinigt
n-Pentan	BASF, technisch	destillativ gereinigt
Methanol	BASF, technisch	destillativ gereinigt
Ethanol	BASF, technisch	destillativ gereinigt
Acetonitril	BASF, technisch	destillativ gereinigt
Chloroform	BASF, technisch	destillativ gereinigt
Dichlormethan	BASF, technisch	destillativ gereinigt
Diethylether	BASF, technisch	destillativ gereinigt
<i>d</i> ₆ -Dimethylsulfoxid	Roth	eingesetzt wie erhalten

Bezeichnung	Hersteller / Qualität	Vorbehandlung
Iodmethan	Sigma Aldrich / 99%	eingesetzt wie erhalten
Iodethan	Merck / z. Synthese	eingesetzt wie erhalten
Bromethan	Sigma Aldrich / 98%	eingesetzt wie erhalten
1-Brompropan	Sigma Aldrich / 99%	eingesetzt wie erhalten
1-Brombutan	Sigma Aldrich / 99%	eingesetzt wie erhalten
1-Brompentan	Sigma Aldrich / 99%	eingesetzt wie erhalten
1-Bromhexan	Merck / z. Synthese	eingesetzt wie erhalten
1-Bromoktan	Sigma Aldrich / 98%	eingesetzt wie erhalten
1-Bromdekan	Sigma Aldrich / 98%	eingesetzt wie erhalten
1-Bromdodekan	Merck / z. Synthese	eingesetzt wie erhalten
1-Bromhexadekan	Merck / z. Synthese	eingesetzt wie erhalten
Polyvinylalkohol 56-98	KSE	eingesetzt wie erhalten
Phosphorpentoxid	Riedel-de Haën	eingesetzt wie erhalten
Calciumhydrid	ABCR ca. 92%	eingesetzt wie erhalten
Solvona	Dr. Bilger Umweltcon- sulting GmbH	eingesetzt wie erhalten
Benzophenon	Riedel-de Haën	eingesetzt wie erhalten
Tryptic-Soja-Boullion	Fluka	eingesetzt wie erhalten
Agar-Agar	Roth, Kobe I	eingesetzt wie erhalten

10.2 Charakterisierungsmethoden

Differentialkalorimetrie (DSC)

Die Glasübergangstemperaturen der Polymere wurden mit Hilfe des DSC 821^e Geräts der Firma Mettler Toledo bestimmt. Für die Temperatur- und Enthalpiekalibration wurden Indium-, Zink- und n-Oktanstandards verwendet. Die zur Messung eingesetzten Tiegel bestanden aus Aluminium (40 µL). Die Probeneinwaagen lagen zwischen 10 mg und 30 mg. Es wurden zyklische Temperaturprogramme mit Aufheizraten von 10 – 30 K/min und Abkühlraten von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Bestimmung der Glaspunkte T_g erfolgte mit Hilfe der Softwareroutine „Glasübergang“ (Software: STAR^e SW 9.20 der Firma Mettler Toledo). Es wurde jeweils der erhaltene Mittelwert der Glaspunktbestimmung in der zweiten Aufheizkurve angegeben. Die in der vorliegenden Arbeit abgebildeten Thermogramme wurden aus den Rohdaten mit Hilfe der Origin 8.0 Software der Firma OriginLab erstellt.

Dynamische Lichtstreuung (DLS), Laser-Doppler-Elektrophorese (LDE)

Die Größenbestimmung der Polyurethanpartikel sowie die Messung ihrer ζ -Potentiale erfolgte durch DLS bzw. LDE mit einem Zetasizer[®] Nano ZS von Malvern Instruments GmbH (Herrenberg, Deutschland). Dieser nutzt einen He-Ne-Laser bei einer Wellenlänge $\lambda = 633$ nm in Kombination mit einer Avalanche-Fotodiode (Q.E. > 50% bei $\lambda = 633$ nm). Diese detektiert die Rückstreuung in einem Winkel von 173°, wobei Messposition und Laserverstärkung automatisch reguliert werden. Die Messungen wurden in Einwegkapillarzellen DTS1060 von Malvern Instruments GmbH jeweils bei 25 °C durchgeführt.

Die Datenanalyse erfolgte mittels der Dispersion Technology Software 5.03 der Firma Malvern Instruments Ltd., wobei für das streuende Material die Werte von Polystyrol-Latex (RI = 1,590, Abs. = 0,010) angenommen wurden, für das Dispergiermittel wurden Viskosität und Brechungsindex von reinem Wasser eingesetzt und für die Berechnung der Verteilung wurde „general purpose“ genutzt. Die Genauigkeit des Gerätes wurde routinemäßig mit 200 nm Polystyrol-Latex-Partikeln von Polymer Standards Service PSS überprüft.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Messungen wurden an einem ChemScan 4 Rasterelektronenmikroskop der Cambridge Scanning Company mit einer Wolfram-Kathode (10 kV Beschleunigungsspannung) und einem EDX-Detektor vom Typ D-4649 der Firma ThermoNoran durchgeführt. Die Proben wurden vorher auf Kohlenstoffplättchen der Firma EM-Plano aufgeklebt und in einem Edwards Sputter Coater S150B mit Kohlenstoff bedampft. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der geräteeigenen Software.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Eluent: *N,N*-Dimethylformamid, 5 g/L LiBr in *N,N*-Dimethylformamid

Die Molekulargewichte bzw. Molekulargewichtsverteilungen wurden nach Auflösen der jeweiligen Probe bzw. Überführung der Reaktionsmischung in DMF oder LiBr/DMF ($c \approx 1$ g/L, Toluol als interner Standard) relativ zu Polystyrol-Standards der Firma PSS bestimmt. Die Messungen erfolgten soweit nicht anders angegeben über Polyester-Trennsäulen (GRAM) der Firma PSS mit folgenden Spezifikationen: Vorsäule 50·8 mm (10 μ m), 1. Trennsäule 300·8 mm (100 Å) und zwei Trennsäulen 300·8 mm (3000 Å). Der Fluss betrug 1 mL/min. Als Detektorsysteme standen ein Differentialrefraktometer sowie ein UV-Detektor der Firma Knauer zur Verfügung. Ausgewertet wurde das Signal des Brechungsindexdetektors mit Hilfe der WinGPC Unity (5403) Software der Firma PSS.

Härtemessung

Die Härte der aus Lösung hergestellten Polymerfilme wurde mit Hilfe eines MHT-10 Microhardness-testers der Firma Anton Paar GmbH in Kombination mit einem optischen Mikroskop des Typs Leica DMRX der Firma Leica durchgeführt. Es wurde bei einer Andruckkraft von 100 p (≈ 1 N) mit einer Andruckgeschwindigkeit von 99 p/s und 10 s Haltezeit gemessen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der geräteeigenen Software. Die Berechnung der Vickers Härte in HV erfolgte dabei nach

$$HV = 1,89096 \cdot 10^5 \frac{F}{d^2}$$

mit der Andruckkraft F und dem Mittelwert d der Länge der Diagonalen des Abdrucks.

Infrarotspektroskopie (FTIR)

Für die Messung der Infrarotspektren wurde ein FTIR Spektrometer vom Typ Excalibur Series mit angeschlossenem IR-Mikroskop vom Typ UMA 600 der Firma Digilab verwendet. Durch den Einsatz einer Pike Miracle ATR-Einheit mit Diamantfenster war eine besondere Vorbereitung der Proben nicht notwendig. Mit Hilfe des Programms Origin 8.0 der Firma OriginLab wurden die erhaltenen Spektren ausgewertet.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Durchführung der ^1H - und ^{13}C -Standardmessungen erfolgte in der zentralen NMR-Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg in Automation. Die Messung der Korrelationsspektren wurde durch die Mitarbeiter der Serviceabteilung durchgeführt. Es wurden Spektrometer der Firma Bruker vom Typ Avance 300 A/B und DRX 400, DRX 500 und Avance 600 verwendet. Es wurde mit voreingestellten Pulsprogrammen bei Raumtemperatur gemessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software TOPSPIN 3.0.b.7 der Firma Bruker. Die Kalibrierung der Spektrenskalen erfolgte anhand des Lösungsmittelsignals: DMSO- d_6 (^1H -NMR: $\delta = 2,50$ ppm, ^{13}C -NMR: $\delta = 39,5$ ppm).

Mechanische Prüfung

Die Messung der mechanischen Eigenschaften erfolgte bei Raumtemperatur an einem elektromechanischen Prüfsystem des Typs 4411 der Firma Instron. Die in Knochenform ausgestanzten Filmproben (12,6 mm Messlänge, 2 mm Breite, variable Dicke) wurden mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/min verstreckt. Die Auswertung erfolgte mit der geräteeigenen Software.

Photometer

Die Bestimmung der optischen Dichte (OD) der Nährmedien und Bakteriensuspensionen erfolgte mit Hilfe eines Novaspec II Photometers der Firma Pharmacia Biotech. Es wurde die Absorption bei einer Wellenlänge von 578 nm gemessen. Die Messung erfolgte in Einweg-Küvetten aus Polymethylmethacrylat.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zur Charakterisierung der elektrogesponnenen Fasern sowie der Polyurethandispersionen wurden an einem Feldemissions-Raster-Elektronenmikroskop des Typs JSM-7500F (JEOL), ausgestattet mit einem ALTO-2500 LN₂-Kryo-Transfersystem (Gatan) und einem YAG-BSE Detektor (Autrata), bei einer Beschleunigungsspannung von 2-5 kV angefertigt. Die Beschichtung der Proben erfolgte mit Hilfe des integrierten Sputtersystems. Als Beschichtungsmaterial wurde eine Palladiumlegierung eingesetzt.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Durchführung der thermogravimetrischen Analysen der hergestellten Polymere erfolgte mit Hilfe einer Thermowaage der Firma Mettler Toledo des Typs TGA/SDTA 851^e in offenen Korundtiegeln (70 µL). Die eingewogene Probenmenge betrug 8-12 mg. Es wurde im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 800 °C in Stickstoffatmosphäre (Fluss: 80 mL/min) gemessen. Die Heizrate betrug 10 °C/min. Die Messkurven wurden mit der STAR^e SW 9.20 Software der Firma Mettler Toledo ausgewertet. Die in dieser Arbeit abgebildeten Thermogramme wurden mit Hilfe des Programms Origin 8.0 der Firma OriginLab erstellt.

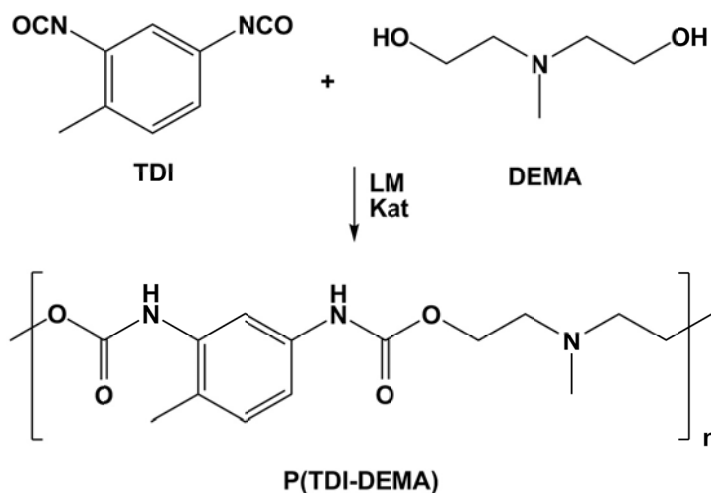
Trübungsphotometrie

Zur Bestimmung der UCST der Polymerdispersionen wurde ein Trübungsphotometer TP1-D der Firma Tepper verwendet. Es wurden zyklische Temperaturprogramme mit bis zu 9 Wiederholungen zwischen 90 °C und 2 °C bei einer Kühl- bzw. Heizrate von 1 °C/min durchgeführt. Die Messung erfolgte unter stetigem Rühren in einer Glasküvette mit 10 mm Weglänge.

Viskosität

Die Viskosität η der zum Elektrospinnen hergestellten Polymerlösungen wurde mit einem Rotationsviskosimeter (Platte-Platte) des Typs RV 20 Rotavisco mit einer PK 100 Messeinheit und einem RC 20 Rheocontroller der Firma Haake bestimmt. Die Messungen erfolgten bei 20 °C bei einer Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ von 0 – 1000 s⁻¹ gemessen. Die angegebenen Werte für die Viskosität η wurde bei $\dot{\gamma} = 600 \text{ s}^{-1}$ abgelesen.

10.3 Synthese des Basispolymers P(TDI-DEMA)



Reaktionsschema 8: Synthese des Basispolymers P(TDI-DEMA) aus 2,4-Toluol-diisocyanat (TDI) und Diethanol-N-methylamin (DEMA).

Alle in diesem Abschnitt erläuterten Polyadditionsreaktionen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in ausgeheizten Gefäßen unter Verwendung wasserfreier Reagenzien durchgeführt.

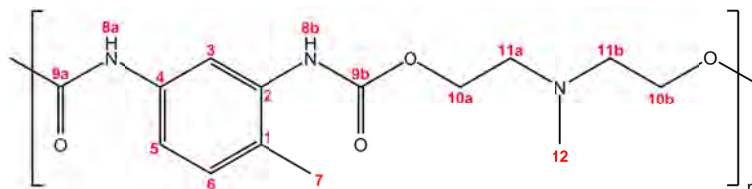
10.3.1 Volumetrische Einwaage

2,4-Toluoldiisocyanat (4 mL, 4,88 g, 28,0 mmol, 1,00 Äq) wurde mit Hilfe einer Messpipette in einem Stickstoffkolben vorgelegt und in trockenem THF (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren in einem Eisbad für ca. 30 min auf 0 °C (Badtemperatur) gekühlt. Diethanol-N-methylamin (3,2 mL, 3,33 g, 27,9 mmol, 1,00 Äq) wurde mit Hilfe einer Messpipette langsam zugetropft und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (0,16 g, 1,42 mmol, 0,05 Äq) anschließend zugegeben. Die Reaktionslösung wurde in einem vorgeheizten Ölbad auf 50 °C erhitzt. Nach 2,5 h wurde die Lösung stark viskos und daher mit THF (80 mL) verdünnt und auf RT abgekühlt. Das Rohprodukt wurde durch Ausfällen der verdünnten Reaktionslösung aus n-Hexan (1 L) als weiße Flocken erhalten. Zur Reinigung wurde *das Rohprodukt erneut in THF (150 mL) gelöst und aus n-Hexan (1,5 L) ausgefällt. Das Produkt wurde abfiltriert und unter Vakuum bei 60 °C getrocknet.*

Ausbeute: 7,90 g (96,2% bezogen auf die Monomereinwaage)

Probenbezeichnung: JH091001_043

Charakterisierung:



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -DMSO), δ/ppm : 9,54 (s, 1H, N8_aH), 8,79 (s, 1H, N8_bH), 7,50 (s, 1H, C3H), 7,17 (d, 1H, C5H, $J = 8$ Hz), 7,04 (d, 1H, C6H, $J = 8,5$ Hz), 4,07-4,21 (m, 4H, C10_{a/b}H₂), 2,68 (s, 4H, C11_{a/b}H₂), 2,30 (s, 3H, C12H₃), 2,11 (s, 3H, C7H₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, d_6 -DMSO), δ/ppm : 154,2 (C9_{a/b}=O), 153,4 (C9_{a/b}=O), 137,1 (C4H), 136,4 (C2H), 130,2 (C6H), 125,8 (C1H), 115,1 (C3H und C5H), 62,1 (C10_{a/b}H₂), 61,9 (C10_{a/b}H₂), 55,8 (C11_{a/b}H₂), 42,3 (C12H₃), 17,1 (C7H₃).

FTIR (ATR), ν/cm^{-1} : 3296w (ν -NHCOO-), 2964w, 2800w, 1701s (ν (C=O), Amid-I), 1603m (in plane Gerüst Aromat), 1529s (Amid-II), 1452m, 1223s, 1053s, 881w („out of plane“ Deformationsschwingung γ (C-H)), 771m (Amid-V), 565w.

TGA, $T_{5\%}/^\circ\text{C}$: 225.

DSC, $T_g/^\circ\text{C}$: 80.

GPC (DMF): $M_n = 51.577$ Da, $M_w = 196.600$ Da, $M_p = 148.230$ Da, PDI = 3,81.

Tabelle 21: Experimentelle Daten der Synthesen im Labormaßstab bei volumetrischer Einwaage.

Probe	TDI /mL	TDI /mmol	DEMA /mL	DEMA /mmol	DABCO /mg	DABCO /mmol	THF /mL	Ausbeute /%
JH_19	7	49	5,6	49	---	---	120*	79,8
JH_20	7	49	5,6	49	---	---	80*	83,5
JH_21	3,5	24,5	2,8	24,5	---	---	80	84,1
JH_26	4	28	3,2	28	---	---	20*	72,5
JH_30	4	28	3,2	28	51,0	0,45	20*	97,5
JH_35	4	28	3,2	28	---	---	20*	94,6
JH_36	4	28	3,2	28	31,4	0,28	20*	89,3
JH_37	4	28	3,2	28	157,7	1,4	20*	87,1
JH_38	4	28	3,2	28	157,2	1,4	30*	96,4
JH_39	4	28	3,2	28	157,9	1,4	40*	94,2
JH_40	4	28	3,2	28	156,9	1,4	50*	99,0
JH_41	4	28	3,2	28	---	---	20	86,4
JH_42	4	28	3,2	28	35,1	0,31	20	87,2
JH_43	4	28	3,2	28	159,7	1,42	20	96,2
JH_44	2	14	1,6	14	78,6	0,7	20	98,8
JH_45	4	28	3,2	28	157,2	1,4	20	98,3
JH_51	4	28	3,2	28	158,3	1,4	20	88,3
JH_56	4	28	3,2	28	157,4	1,4	20	91,7
JH_58	4	28	3,2	28	157,2	1,4	30	92,5
JH_59	4	28	3,2	28	157,2	1,4	20	99,7
JH_60	4	28	3,2	28	159,1	1,4	100	87,6

*DMF

10.3.2 Gravimetrische Einwaage

2,4-Toluoldiisocyanat (15,306 g, 87,88 mmol, 1,00 Äq) wurde in den Reaktionskolben eingewogen und in THF (115 mL, $c(\text{TDI}) = 120,0 \text{ mg/mL}$) gelöst. Anschließend wurden jeweils zunächst Stammlösungen von Diethanol-*N*-methylamin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan in THF hergestellt. Diethanol-*N*-methylamin (11,476 g, 96,31 mmol) wurde in einen Stickstoffkolben eingewogen und anschließend THF (76,505 g, $c(\text{DEMA}) = 117,9 \text{ mg/mL}$) durch Einwaage zugegeben. In einem weiteren Stickstoffkolben wurde 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (0,740 g, 6,60 mmol) in THF (4,433 g, $c(\text{DABCO}) = 132 \text{ mg/mL}$) gelöst. Im Anschluss wurde die 2,4-Toluoldiisocyanatlösung mit Hilfe eines Kochsalz/Eis-Bades unter Rühren auf -10°C gekühlt (ca. 30 min, Badtemperatur gemessen) und ein kühlbarer Tropftrichter aufgesetzt. Die benötigte Menge Diethanol-*N*-methylaminlösung (50,213 g, entsprechend 10,479 g, 87,94 mmol, 1,00 Äq DEMA, $U = 0,7\%$ ⁱⁱ) wurde mit Hilfe einer Einwegspritzeⁱⁱⁱ in den Tropftrichter eingewogen, durch eine Kochsalz/Eismischung im Kühlmantel des Tropftrichters auf -10°C gekühlt (ca. 30 min) und anschließend tropfenweise und unter Rühren über einen Zeitraum von ca. 30 min in die kalte TDI-Lösung getropft. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde die Katalysatorlösung (3,7 mL, entsprechend 0,493 g, 4,39 mmol, 0,05 Äq DABCO) zugegeben und die gesamte Reaktionslösung im vorgeheizten Ölbad auf 50°C erhitzt und für 5 h gerührt. Anschließend wurde die leicht viskose Reaktionslösung auf RT abgekühlt und die Reaktion durch Zugabe einer Methanol/THF Mischung (1:15, 10 mL) abgebrochen. Nach 30 min Rühren bei RT wurde die Lösung mit weiterem THF (120 mL) auf etwa das doppelte Volumen verdünnt und aus *n*-Hexan (2 L) ausgefällt. Das Rohprodukt wurde anschließend erneut in THF (200 mL) aufgelöst, aus *n*-Hexan (2 L) ausgefällt, abfiltriert und unter Vakuum bei 60°C getrocknet.

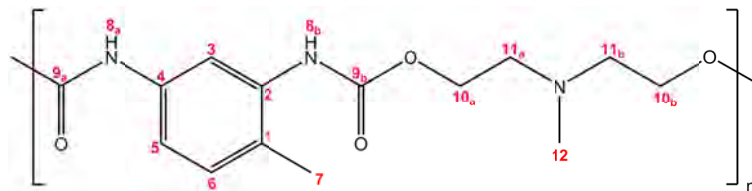
Ausbeute: 23,541 g (91,3% bezogen auf die Monomereinwaage)

Probenbezeichnung: JH_080

ⁱⁱ $U = 1 - \frac{n(\text{DEMA})}{n(\text{TDI})}$, Abweichung von idealer 1:1-Stöchiometrie

ⁱⁱⁱ Differenzgewicht von gefüllter zu entleerter Spritze

Charakterisierung:



¹H-NMR (500 MHz, *d*₆-DMSO), δ/ppm: 9,57 (s, 1H, N8_aH), 8,82 (s, 1H, N8_bH), 7,51 (s, 1H, C3H), 7,17 (d, 1H, C5H, *J* = 8 Hz), 7,06 (d, 1H, C6H, *J* = 8,5 Hz), 4,14 (s, 4H, C10_{a/b}H₂), 2,68 (s, 4H, C11_{a/b}H₂), 2,30 (s, 3H, C12H₃), 2,11 (s, 3H, C7H₃).

¹³C-NMR (125 MHz, *d*₆-DMSO), δ/ppm: 154,1 (C9_{a/b}=O), 153,7 (C9_{a/b}=O), 137,3 (C4H), 136,7 (C2H), 129,8 (C6H), 126,4 (C1H), 115,5 (C3H und C5H), 62,3 (C10_{a/b}H₂), 61,4 (C10_{a/b}H₂), 56,0 (C11_{a/b}H₂), 42,3 (C12H₃), 17,2 (C7H₃).

FTIR (ATR), ν/cm⁻¹: 3298w (ν-NHCOO-), 2963w, 2804w, 1701s (ν(C=O), Amid-I), 1601m (in plane Gerüst Aromat), 1531s (Amid-II), 1450m, 1223s, 1049s, 880w („out of plane“ Deformationsschwingung γ(C-H)), 768m (Amid-V), 567w.

TGA, T_{5%}/°C: 220.

DSC, T_g/°C: 77.

GPC (DMF): M_n = 3.886 Da, M_w = 31.447 Da, M_p = 30.510 Da, PDI = 8,01.

Tabelle 22: Experimentelle Daten der Synthesen im Labormaßstab bei gravimetrischer Einwaage. *trimodale Verteilung

Probe	TDI /mmol	c(TDI) /mg·mL ⁻¹	DEMA /mmol	c(DEMA) /mg·mL ⁻¹	U ^{iv} /‰	DABCO /mol%	M _p /Da	Ausbeute /%
JH80	87,88	120,0	87,94	190,0	0,7	4,67	19.540	91,3
JH81*	81,38	93,5	81,40	198,2	0,3	5,17	570	94,3
							2.220	
							75.930	
JH82	82,96	95,2	82,97	168,2	0,1	4,91	61.410	96,3
JH85	81,71	118,9	81,72	140,7	0,2	4,96	38.330	97,6
JH86	76,97	120,2	77,02	138,6	0,6	4,98	20.730	92,1
JH90	51,92	120,2	51,91	119,8	0,2	5,03	134.580	95,9

10.3.3 Kinetische Untersuchungen

Zunächst wurden Stammlösungen aller Reagenzien hergestellt. Dazu wurde das jeweilige Monomer (2,4-Toluoldiisocyanat und Diethanol-*N*-methylamin) bzw. der Katalysator 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan in einen Stickstoffkolben eingewogen und anschließend THF durch Einwaage zugegeben, sodass die gewünschte Monomerkonzentration erreicht wurde (Tabelle 23).

Tabelle 23: Einwaagen der Reagenzstammlösungen der Versuchsreihe JH69.

Reagenz	THF				c _{Reagenz} / mg·mL ⁻¹
	/g	/mmol	/g	/mL	
TDI	6,696	38,45	35,96	40,45	145,8
DEMA	5,188	43,54	28,39	31,92	140,6
DABCO	0,584	5,20	4,427	4,98	117,3

^{iv} $U = 1 - \frac{n(\text{DEMA})}{n(\text{TDI})}$, Abweichung von idealer 1:1-Stöchiometrie

Die 2,4-Toluoldiisocyanatlösung (35,684 g, entsprechend 5,601 g, 32,16 mmol, 1,00 Äq TDI) wurde mit Hilfe einer Einwegspritze^v in einen Stickstoffkolben eingewogen und im Kochsalz/Eisbad unter Rühren auf -10 °C gekühlt (ca. 30 min, Badtemperatur gemessen). Die Diethanol-*N*-methylaminlösung (24,806 g, entsprechend 3,833 g, 32,17 mmol, 1,00 Äq DEMA, $U = 0,23\%$ ^{vi}) wurde mit Hilfe einer Einwegspritze (genaue Menge ausgewogen) tropfenweise und unter Rühren über einen Zeitraum von 10 min in die kalte TDI-Lösung getropft. Sofort nach Beendigung der Zugabe wurde eine Probe (0,3 mL) mit Hilfe einer Einwegspritze entnommen und in eine Lösung (0,3 mL) aus Methanol als Abbruchreagenz in THF ($c(\text{MeOH}) = 2,07 \text{ mol/L}$, $\geq 2,00 \text{ Äq}$) gegeben. Diese Lösung wurde für 1 h bei RT gerührt bevor eine GPC-Probe daraus vorbereitet wurde. Die fertige Reaktionsstammlösung wurde mit Hilfe einer Einwegspritze auf den bereits vorhandenen sowie zwei weitere, im Kochsalz/Eis-Bad vorgekühlte Stickstoffkolben aufgeteilt. Zuletzt wurde in die einzelnen Reaktionskolben die entsprechende Menge Katalysatorlösung gegeben.

Tabelle 24: Einwaagen der Teilreaktionen der Versuchsreihe JH69.

Probe	Stamm- lösung	/g	TDI /mmol	DABCO- Lösung	/mL	DABCO /mg	/mmol	/Äq
A		20,544	10,65		---	---	---	---
B		20,328	10,54		0,5	58,7	0,52	0,05
C		21,148	10,97		1,0	117,3	1,05	0,095

Sobald alle Reagenzien in dem Reaktionskolben waren, wurden die einzelnen Kolben im vorgeheizten Ölbad auf 50 °C erhitzt. In bestimmten Zeitintervallen wurden wie oben beschrieben Proben (0,3 mL) der Reaktionslösung entnommen, in einer MeOH/THF Mischung abgebrochen. Nach 1 h Rühren bei RT wurde daraus eine GPC-Probe vorbereitet.

^v Differenzgewicht von gefüllter zu entleerter Spritze

^{vi} $U = 1 - \frac{n(\text{DEMA})}{n(\text{TDI})}$, Abweichung von idealer 1:1-Stöchiometrie

Tabelle 25: Einwaagen der Reagenzstammlösungen und Teilreaktionen.

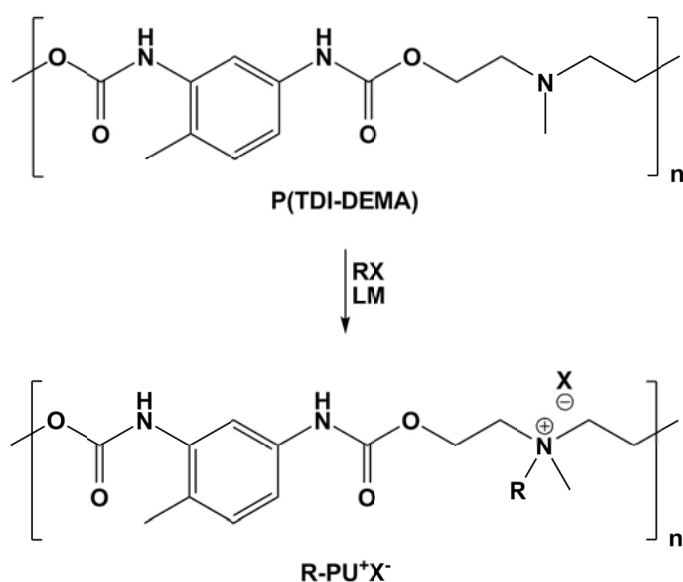
Probe		LM	TDI / mmol	c(TDI) / mg/mL	DEMA / mmol	c(DEMA) / mg/mL	U ^{vii} / ‰	DABCO / mol%	T / °C
JH68	II	THF	8,277	82,9	8,278	76,2	0,11	4,6	50
JH68	III	THF	8,188	15,1	8,191	15,3	0,29	4,9	50
JH69		THF	32,16	145,8	32,167	140,6	0,23		50
	A		10,653		10,655			0	
	B		10,541		10,543			4,9	
	C		10,966		10,969			9,5	
JH70		THF	22,88	158,5	22,887	139,3	0,31		-5
	A		12,626		12,63			0	
	B		10,254		10,257			4,6	
JH75		THF	26,872	125,5	26,987	126,2	4,3		50
	A		4,29		4,308			0	
	B		4,29		4,308			0,005	
	C		4,29		4,308			0,01	
	D		4,29		4,308			0,02	
	E		9,712		9,754			0,05	
JH78		DMF	6,225	127,6	6,235	142,5	1,6	4,8	50
JH79		THF	6,412	120,2	6,419	133,4	1,1	4,7	50

^{vii} $U = 1 - \frac{n(\text{DEMA})}{n(\text{TDI})}$, Abweichung von idealer 1:1-Stöchiometrie

10.4 Quaternisierung der Polyurethane

Alle in diesem Abschnitt erläuterten polymeranalogen Umsetzungen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in ausgeheizten Gefäßen unter Verwendung von frisch destilliertem Lösungsmittel durchgeführt.

10.4.1 Vollquaternisierung



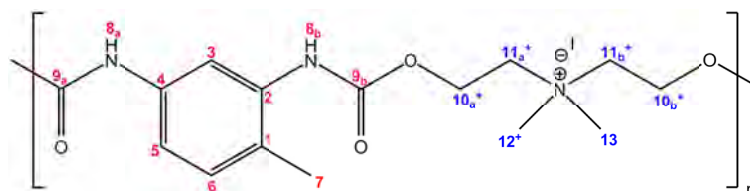
Reaktionsschema 9: Quaternisierung des Basispolymers mit Alkylhalogeniden RX.

In einem Stickstoffkolben wurde das Basispolymer JH80 (1,373 g, 4,7 mmol bezogen auf die Repetierreinheit, 1,00 Äq) vorgelegt. Durch Zugabe von DMF (25 mL) wurde es gelöst und anschließend Methyljodid (3,0 mL, 48,0 mmol, 10,25 Äq) zugegeben. Die leicht gelbliche Reaktionslösung wurde bei 70 °C im Ölbad für 24 h gerührt. Die erhaltene intensiv gelb gefärbte Lösung wurde auf RT abgekühlt und mit DMF auf das doppelte Volumen verdünnt. Das Rohprodukt wurde aus THF (150 mL) ausgefällt und danach abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit THF (150 mL) gewaschen, das gelbe Pulver durch Soxhletextraktion mit THF (250 mL) für 6 h gereinigt. Das Produkt wurde als weißes Pulver erhalten und im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Ausbeute: 1,86g (91,5% bezogen auf die Polymereinwaage)

Probenbezeichnung: JH83_F

Charakterisierung:



¹H-NMR (300 MHz, *d*₆-DMSO), δ/ppm: 9,72 (s, 1H, N8_aH), 9,01 (s, 1H, N8_bH), 7,57 (s, 1H, C3H), 7,21 (d, 1H, *J* = 8,5 Hz, C5H), 7,13 (d, 1H, *J* = 8,9 Hz, C6H), 4,55 (s, 4H, C10_{a/b}H₂), 3,81 (s, 4H, C11_{a/b}H₂), 3,24 (s, 6H, C12H₃ und C13H₃), 2,15 (s, 3H, C7H₃).

¹³C-NMR (76 MHz, *d*₆-DMSO), δ/ppm: 153,3 (C9_{a/b}=O), 152,5 (C9_{a/b}=O), 136,7 (C4H), 136,0 (C2H), 130,5 (C6H), 126,2 (C1H), 115,1 (C3H und C5H), 63,0 (C10_{a/b}H₂), 57,8 (C11_{a/b}H₂), 51,5 (C12H₃, C13H₃), 17,1 (C7H₃).

FTIR (ATR), ν/cm⁻¹: 3300w (ν-NHCOO⁻), 2884m, 1705s (ν(C=O), Amid-I), 1602m (in plane Gerüst Aromat), 1529s (Amid-II), 1450m, 1223s, 1056s, 878w („out of plane“ Deformationsschwingung γ(C-H)), 762m (Amid-V).

TGA, T_{5%}/°C: 217.

DSC, T_g/°C: 165.

GPC (LiBr/DMF): M_n = 3.374 Da, M_w = 9.231 Da, M_p = 10.446 Da, PDI = 2,74.

Tabelle 26: Experimentelle Daten der Quaternisierungen. 70°C, DMF.

Probe	PU	Alkyl-X						LM	t	Ausbeute
		/ g	/ mmol		/ mL	/ mmol	/ Äq			
JH31	JH21	0,475	1,624	C ₂ H ₅ Br	0,6	8,119	5	10	72	93,8
JH32	JH21	0,429	1,469	C ₅ H ₁₁ Br	0,9	7,343	5	10	72	67,6
JH33	JH21	0,429	1,467	C ₈ H ₁₇ Br	1,3	7,333	5	10	72	73,4
JH34	JH21	0,333	1,138	C ₁₂ H ₂₅ Br	1,4	5,691	5	10	72	72,3
JH47	JH44	0,472	1,6	C ₅ H ₁₁ Br	2,5	16	10	10	120	93,0
JH49	JH44	0,396	1,4	C ₂ H ₅ Br	1,0	13,5	10	5	72	76,7
JH50	JH44	0,501	1,7	C ₈ H ₁₇ Br	3,0	17	10	5	72	84,2
JH52	JH44	0,470	1,6	CH ₃ I	1	16	10	10	72	79,3
JH55	JH44	0,475	1,6	C ₅ H ₁₁ Br	2	16	10	10	24	94,0
JH61	JH45	0,308	1,1	C ₁₂ H ₂₅ Br	2,5	10,5	10	10	72	58,1
JH62	JH45	0,338	1,2	C ₁₆ H ₃₃ Br	3,5	11,6	10	10	72	64,3

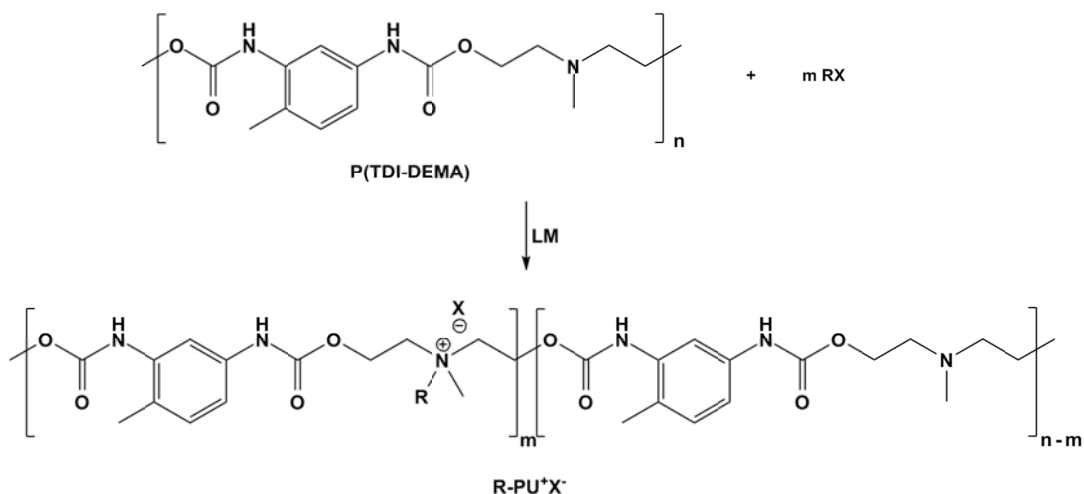
Tabelle 27: Experimentelle Daten zur Versuchsreihe JH83. Alle Reaktionen wurden in DMF bei 70 °C für 72 h gerührt. Als Basispolymer wurde JH80 verwendet.

Probe	PU		Alkyl-X	/ mL	/ mmol	/ Äq	LM / mL	Ausbeute / %
	/ g	/ mmol						
A	1,086	3,7	C ₃ H ₇ Br	3,4	37,4	10,11	20	86,1
B	0,948	3,2	C ₂ H ₅ I	2,6	32,0	9,9	20	89,6
C	0,681	2,3	C ₂ H ₅ Br	1,7	22,8	9,81	15	85,3
D	0,780	2,7	C ₆ H ₁₃ Br	3,7	26,4	9,95	20	77,2
E	1,159	4,0	C ₁₉ H ₂₁ Br	6,7	32,3	8,17	25	75,8
F	1,373	4,7	CH ₃ I	3,0	48,0	10,23	25	91,5
G	0,727	2,5	C ₈ H ₁₇ Br	4,4	25,3	10,21	20	71,1
H	0,85	2,9	C ₅ H ₁₁ Br	3,6	29,1	10,03	20	84,0
I	0,613	2,1	C ₁₂ H ₂₅ Br	5,0	20,9	9,99	20	70,5
K	1,061	3,6	C ₄ H ₉ Br	3,8	35,5	9,82	20	88,2

Tabelle 28: Experimentelle Daten zur Versuchsreihe JH92. Alle Reaktionen wurden in DMF bei 70°C für 24 h durchgeführt. Zur Vereinfachung der Reaktionsführung wurde hier zunächst eine Stammlösung von 9,688 g Basispolymer in 180 mL DMF hergestellt und volumetrisch auf die Reaktionskolben verteilt. *Bei dieser Reaktion wurde die Hälfte bereits nach 9 h ausgefällt.

Probe	PU		Alkyl-X				LM	Ausbeute
	/ g	/ mmol		/ mL	/ mmol	/ Äq	/ mL	
A	1,776	6,1	CH ₃ I	0,755	12,1	2	33	91,9
B	1,346	6,1	C ₂ H ₅ Br	0,685	9,2	2	25	89,6
C	1,346	6,1	C ₂ H ₅ I	0,745	9,2	2	25	93,4
D	1,346	6,1	C ₃ H ₇ Br	0,835	9,2	2	25	89,2
E	1,077	3,7	CH ₃ I	0,230	3,7	1	20	76,2
F	1,077	3,7	CH ₃ I	0,115	1,8	0,5	20	65,3
G*	1,077	3,7	CH ₃ I	0,460	7,3	2	20	90,0
H	1,077	3,7	C ₅ H ₁₁ Br	0,910	7,4	2	20	83,8

10.4.2 Teilquaternisierung



Reaktionsschema 10: Teilweise Quaternisierung des Basispolymers mit Alkylhalogeniden RX.

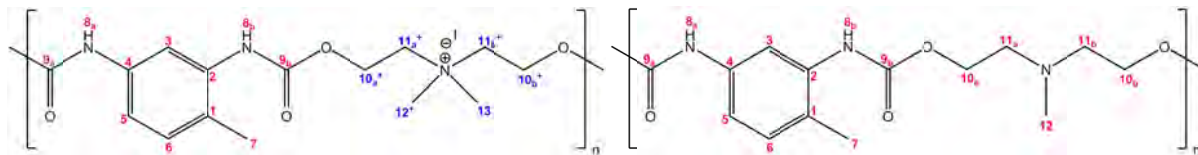
Die Reaktionen wurden analog zu Abschnitt 10.4.1 durchgeführt. Das Basispolymer (0,756 g, 2,58 mmol bezogen auf die Repetiereinheit, 1,00 Äq) wurde in THF (15 mL) gelöst und Methyljodid (112,8 µL, 1,80 mmol, 0,70 Äq) zugegeben. Nach 18 h Rühren bei 60 °C hatte sich ein gelartiger Feststoff am Gefäßboden gebildet. Die überstehende intensiv gelb gefärbte Lösung wurde verworfen. Das Gel wurde durch Zugabe von DMF (15 mL) gelöst und in eine Mischung aus THF und Hexan (9:1, 150 mL) getropft.^{viii} Die erhaltene nicht filtrierbare Suspension wurde zentrifugiert und das Produkt als klebrige gelbliche Masse erhalten. Diese wurde bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet und dabei ein gelblicher, glasartiger Schaum erhalten.

Ausbeute: 0,891 g (88,1% bezogen auf die Polymereinwaage)

Probenbezeichnung: JH97_D

^{viii} Auch Versuche die Lösung des Rohproduktes in Toluol, Dichlormethan, Chloroform, Diethylether, Methanol, Aceton oder Wasser auszufällen führten nicht zum Ausflocken des Produktes.

Charakterisierung:



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO), δ/ppm : 9,82 - 9,49 (m, 1H, N8_aH), 9,07 - 8,79 (m, 1H, N8_bH), 7,65 - 7,46 (m, 1H, C3H), 7,26 - 7,01 (m, 2H, C5H und C6H), 4,54 (s, 4H, C10⁺H₂), 4,15 (s, 4H, C10H₂), 3,80 (s, 4H, C11⁺H₂), 3,24 (s, 6H, C13H₃ und C12⁺H₃), 2,68 (s, 4H, C11H₂), 2,30 (s, 3H, C12H₃), 2,21 - 2,04 (m, 3H, C7H₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, d_6 -DMSO), δ/ppm : 154,3 (C9_{a/b}=O), 153,5 (C9_{a/b}=O), 138,1 (C4H), 135,8 (C2H), 130,4 (C6H), 125,7 (C1H), 115,3 (C3H und C5H), 63,0 (C10⁺H₂), 62,0 (C10H₂), 58,1 (C11⁺H₂), 55,3 (C11H₂), 51,2 (C13H₃ und C12⁺H₃), 42,5 (C12H₃), 17,0 (C7H₃).

FTIR (ATR), ν/cm^{-1} : 3235w (ν -NHCOO-), 2958m, 1708s (ν (C=O), Amid-I), 1600m (in plane Gerüst Aromat), 1528s (Amid-II), 1453m, 1219s, 1058s, 876w („out of plane“ Deformationsschwingung γ (C-H)), 760m (Amid-V).

TGA, T_{5%}/°C: 209.

DSC, T_g/°C: 83.

GPC (LiBr/DMF): M_n = 2.958 Da, M_w = 10.168 Da, M_p = 13.795 Da, PDI = 3,57.

Tabelle 29: Experimentelle Daten zur Versuchsreihe JH97. Alle Reaktionen wurden in THF bei 60°C für 24 h durchgeführt. Zur Vereinfachung der Reaktionsführung wurde hier zunächst eine Stammlösung von 3,024 g Basispolymer in 60 mL THF hergestellt und volumetrisch auf die Reaktionskolben verteilt.

Probe	PU		Alkyl-X				LM	Ausbeute
	/ g	/ mmol						
A	0,756	2,58	CH ₃ I	16	0,256	0,1	15	81,2
B	0,756	2,58	CH ₃ I	48	0,768	0,3	15	84,8
C	0,756	2,58	CH ₃ I	81	1,295	0,5	15	77,4
D	0,756	2,58	CH ₃ I	113	1,807	0,7	15	88,1

Tabelle 30: Experimentelle Daten zur Versuchsreihe JH99. Alle Reaktionen wurden in THF bei 60°C für 24 h durchgeführt. Zur Vereinfachung der Reaktionsführung wurde hier zunächst eine Stammlösung von 3,248 g Basispolymer in 60 mL THF hergestellt und volumetrisch auf die Reaktionskolben verteilt.

Probe	PU		Alkyl-X	/ μ L	/ mmol	/ Äq	LM / mL	Ausbeute /%
	/ g	/ mmol						
A	0,812	2,77	CH ₃ I	17	0,272	0,1	15	79,3
B	0,812	2,77	CH ₃ I	35	0,560	0,2	15	76,2
C	0,812	2,77	CH ₃ I	52	0,832	0,3	15	83,4
D	0,812	2,77	CH ₃ I	69	1,104	0,4	15	79,0

10.5 Herstellung von Dispersionen

10.5.1 Ohne stabilisierendes Additiv

Eine Probe des entsprechenden quaternisierten Polyurethans wurde in ein 2 mL Mikro-zentrifugenröhrchen eingewogen, ein Küvettenrührfisch zugefügt und die gewünschte Menge entionisiertes Wasser volumetrisch zugegeben. Anschließend wurde das Gefäß im Wasserbad auf $> 98\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt.

Tabelle 31: Experimentelle Daten zu den Dispersionsversuchen JH103.

+: löslich -: unlöslich ‡: Dispersion *: fällt gelartig aus.

QPU	PU	/mg	H ₂ O /mL	c(PU) /Gew%	Löslich- keit	Dispersion
CH ₃ -PU ⁺ I ⁻	JH83_F	16,7	1,66	1	+	‡
		21,9	1,1	2	+	‡
		20,7	0,39	5	+	‡
		40,2	0,36	10	-	
C ₂ H ₅ -PU ⁺ I ⁻	JH92_C	14,3	1,41	1	+	‡
		25,5	1,25	2	+	‡
		21,8	0,42	5	-	
C ₂ H ₅ -PU ⁺ Br ⁻	JH92_B	32,7	0,29	10	+	
		30,1	0,07	30	+	*
C ₃ H ₇ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_A	39,2	0,35	10	+	
		36,2	0,09	30	+	*
C ₄ H ₉ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_K	18,4	1,82	1	+	
		33,9	0,31	10	+	‡
		26,4	0,11	20	-	
C ₅ H ₁₁ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_H	11,6	1,15	1	+	‡
		23,3	1,14	2	+	‡
		32,1	0,61	5	+	‡
		45,3	0,41	10	-	
C ₆ H ₁₃ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_D	18,9	1,87	1	+	‡
		28,7	1,41	2	+	‡
		22,9	0,44	5	+	‡
		29,4	0,27	10	-	
C ₈ H ₁₇ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_G	14,8	1,47	1	-	
C ₁₉ H ₂₁ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_E	10,6	1,05	1	-	
C ₁₂ H ₂₅ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_I	15,4	1,52	1	-	

Nach Auflösen des Feststoffs wurde die klare Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei zeigte sich eine mehr oder weniger starke Trübung, d.h. die bei $>98\text{ }^{\circ}\text{C}$ klare Lösung bildete beim Abkühlen eine Dispersion. Die Umwandlung Lösung/Dispersion war reversibel, d.h. die Proben wiesen eine UCST auf.

Charakterisierung: Dynamische Lichtstreuung (DLS), Laser-Doppler-Elektrophorese (LDE)

Tabelle 32: Daten der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) und der Laser-Doppler-Elektrophorese (LDE) der Dispersionen des Versuchs JH103.

QPU	Probe	c_{QPU} /Gew%	Größe $\pm \sigma$ /nm	Pdl $\pm \sigma$	ζ -Potential /mV
$\text{CH}_3\text{-PU}^+\text{I}^-$	JH83_F	1	$49 \pm 0,5$	$0,1 \pm 0,02$	$46,1 \pm 1,2$
		2	$171 \pm 0,5$	$0,09 \pm 0,03$	$67,0 \pm 1,1$
		5	$361 \pm 8,8$	$0,3 \pm 0,03$	$71,1 \pm 0,9$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-PU}^+\text{I}^-$	JH83_B	1	$146 \pm 1,1$	$0,3 \pm 0,02$	$55,6 \pm 0,4$
		2	$194 \pm 2,1$	$0,1 \pm 0,02$	$65,3 \pm 0,2$
		5	$288 \pm 7,0$	$0,3 \pm 0,02$	$72,0 \pm 1,7$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{-PU}^+\text{Br}^-$	JH83_K	2	$113 \pm 3,9$	$0,06 \pm 0,02$	$51,3 \pm 1,9$
		5	$356 \pm 9,7$	$0,2 \pm 0,02$	$53,4 \pm 1,8$
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-PU}^+\text{Br}^-$	JH83_H	1	$35 \pm 0,4$	$0,2 \pm 0,02$	$53,7 \pm 2,2$
		2	$97 \pm 1,2$	$0,08 \pm 0,01$	$54,1 \pm 2,6$
		5	$495 \pm 7,3$	$0,2 \pm 0,02$	$69,0 \pm 1,0$
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-PU}^+\text{Br}^-$	JH83_D	1	$39 \pm 0,4$	$0,2 \pm 0,01$	$46,0 \pm 0,1$
		2	$82 \pm 0,9$	$0,08 \pm 0,01$	$51,0 \pm 3,5$
		5	724 ± 30	$0,5 \pm 0,01$	$78,2 \pm 1,2$

10.5.2 Mit stabilisierendem Additiv

Es wurde zusätzlich zu den quaternisierten Polyurethanen Polyvinylalkohol als Matrixpolymer in die Dispersion eingebracht.

JH104_a: 50 mg $C_2H_5-PU^+I^-$ (JH92_B) und 30 mg PVA wurden zusammen in ein 2 mL Mikrozentrifugenröhrchen eingewogen, ein Küvettenrührfisch zugefügt und entionisiertes Wasser (0,42 mL) volumetrisch zugegeben. Anschließend wurde das Gefäß unter Rühren im Wasserbad auf $> 98\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. (analog JH104_c – JH104_k)

JH104_b: 30 mg $C_2H_5-PU^+I^-$ (JH92_B) wurden in ein 2 mL Mikrozentrifugenröhrchen eingewogen, ein Küvettenrührfisch zugefügt und entionisiertes Wasser (0,07 mL) volumetrisch zugegeben. Anschließend wurde das Gefäß unter Rühren im Wasserbad auf $> 98\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden 0,2 g PVA-Lösung (10 Gew%) zugegeben und erneut unter Rühren im Wasserbad auf $> 98\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. (analog JH104_l)

Tabelle 33: Experimentelle Daten zu Dispersionsversuchen JH104 in PVA-Lösung.

Probe	QPU		/mg	PVA /mg	H ₂ O /mL	PVA-Lsg / g (10 Gew%)	C _{QPU} /Gew%	C _{PVA} /Gew%
a	$C_2H_5-PU^+I^-$	JH92_B	50	30	0,42	---	10	6
b	$C_2H_5-PU^+I^-$	JH92_B	30	---	0,07	0,2	10	6
c	$C_2H_5-PU^+I^-$	JH92_B	50	30	0,42	---	10	6
d	$C_2H_5-PU^+I^-$	JH92_B	25	50	0,425	---	5	10
e	$C_2H_5-PU^+I^-$	JH92_B	50	50	0,4	---	10	10
f	$CH_3-PU^+I^-$	JH83_F	50	50	0,4	---	10	10
g	$C_6H_{13}-PU^+Br^-$	JH83_D	50	50	0,4	---	10	10
h	$C_2H_5-PU^+I^-$	JH92_B	50	100	0,35	---	10	20
i	$CH_3-PU^+I^-$	JH83_F	25	50	0,425	---	5	10
k	$C_3H_7-PU^+Br^-$	JH83_A	50	50	400	---	10	10
l	$C_{12}H_{25}-PU^+Br^-$	JH83_I	20	---	---	0,98	2	9,8

Sowohl durch das direkte Auflösen beider Feststoffe in entionisiertem Wasser in den gewünschten Konzentrationen wie auch das separate Auflösen der Feststoffe in entionisiertem Wasser und nachträgliches Zusammengeben der Lösungen konnte eine stabile und viskose Dispersion erhalten werden.

10.5.3 Mit Polyacrylat-Dispersion und Matrixpolymer

Die Polyacrylat-Dispersion (EG_120410_2) wurde von Frau Elisabeth Giebel hergestellt. Dazu wurde Butylacrylat mit Methacryloyloxybenzophenon (photovernetzbar) in einer Emulsionspolymerisation mit α,α' -Azodiisobutyramidin-dihydrochlorid als Initiator und Dodecyltrimethylammoniumbromid bei 70 °C für 30 min polymerisiert. Der Feststoffgehalt der erhaltenen milchigen Dispersion wurde mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) auf 30,05 % bestimmt.

Die QPU/Polyacrylat-Dispersionen wurden aus den in 10.5.2 beschriebenen Dispersionen (JH104) der QPU mit PVA und der Polyacrylat-Dispersion hergestellt. Dazu wurden jeweils 250 mg der QPU-Dispersionen (JH104) mit 250 mg der Polyacrylat-Dispersion vermischt.

Tabelle 34: Experimentelle Daten der QPU/Polyacrylat-Dispersionen (JH105).

Probe	QPU	QPU /Gew%	PVA /Gew%	Acrylat /Gew%
a	CH ₃ -PU ⁺ I ⁻	2,5	5	15
b	CH ₃ -PU ⁺ I ⁻	5	5	15
c	C ₂ H ₅ -PU ⁺ I ⁻	5	3	15
d	C ₂ H ₅ -PU ⁺ I ⁻	2,5	5	15
e	C ₂ H ₅ -PU ⁺ I ⁻	5	5	15
f	C ₂ H ₅ -PU ⁺ I ⁻	5	10	15
g	C ₃ H ₇ -PU ⁺ Br ⁻	5	5	15
h	C ₆ H ₁₃ -PU ⁺ Br ⁻	5	5	15
i	C ₁₂ H ₂₅ -PU ⁺ Br ⁻	1	4,9	15
r	---	---	5	15

10.6 Herstellung von Nanofasern

Es wurden Lösungen der Polymere in DMF hergestellt (40 Gew%). Diese bzw. die in Abschnitt 10.5 beschriebenen Dispersionen wurden in eine 1 mL Einwegspritze mit gerade abgeschnittener Kanüle (Durchmesser 0,45 mm) überführt und in der Elektrosprinnanlage (vgl. Abbildung 4) positioniert. Um eine vollständige Verdampfung des Lösungsmittels (DMF bzw. Wasser) gewährleisten zu können, wurde bei dem maximal möglichen Abstand von 30 cm und dem geringsten möglichen Spritzenvorschub von 1 gearbeitet. Die Luftfeuchtigkeit konnte mit Hilfe des Druckluft-Luftentfeuchters auf 23-25 % geregelt werden. Die Temperatur lag bei 17-19 °C. Es wurde bei einer Spannung von je 20 kV an der oberen und der unteren Elektrode und Spritzenvorschüben von 5 – 10 gearbeitet. Die entstehenden Fasern wurden größtenteils auf der Gegenelektrode (bzw. dem Glas- oder Papiersubstrat auf der Gegenelektrode) abgelegt.

10.7 Mikrobiologische Methoden und Untersuchungen

Alle Arbeiten unter sterilen Bedingungen wurden auf einer mit 70 Vol% Ethanol gesäuberten Arbeitsfläche möglichst nahe an einer rauschenden Bunsenbrennerflamme durchgeführt. Durch die entstehenden Luftverwirbelungen soll eine Kontamination der Arbeiten mit Bakterien in der Luft verhindert werden.

10.7.1 Verwendete Bakterien

Es wurde ein *Escherichia coli* K12 Laborstamm mit der DSMZ Nummer 1077 verwendet.

10.7.2 Sterilisation

Alle verwendeten Nährmedien und Puffer, sowie die Eppendorf-Pipettenspitzen und -Mikrozentrifugenröhren (1,7 mL bzw. 2 mL) in entsprechenden abgedeckten Gefäßen wurden bei 121 °C und 1 bar Überdruck für 20 min autoklaviert. Die Kunststoffgeräte wurden im Anschluss in den abgedeckten Gefäßen im Trockenschrank getrocknet. Glaspipetten wurden zur Sterilisation in geschlossenen Behältern aus Aluminium für mindestens 3 h bei 180 °C im Trockenschrank aufbewahrt. Kunststoffzentrifugenröhrchen (50 mL), -petrischalen (Ø 10 cm) und -titerplatten (24 Kavitäten á 2 mL) wurden bereits steril gekauft.

10.7.3 Nährmedien

10.7.3.1 Flüssigmedium

Für die Kultivierung von *Escherichia coli* wurde eine Trypticase Soja Bouillon (DIFCO) verwendet. Zur Herstellung von Flüssigmedium wurden 30 g/L TSB Pulver in entionisiertem Wasser gelöst.

10.7.3.2 Herstellung fester Nährmedien

Zur Herstellung fester Medien, d.h. so genannter Agarplatten, wurde dem jeweiligen Flüssigmedium zusätzlich 15 g/L Agar zugefügt, in der Hitze während des Sterilisationsvorgangs (vgl. Abschnitt 10.7.2) gelöst, anschließend kurz aufgerührt^{ix} und noch heiß in möglichst steriler Umgebung in vorsterilisierte Petrischalen gegossen. Beim Abkühlen über Nacht wurde das Nährmedium fest und die Agarplatten

^{ix} Der Rührfisch wurde im Medium mit sterilisiert.

konnten verwendet werden. Zur Aufbewahrung der Platten wurden diese auf dem Kopf stehend bei RT gelagert. Auf diese Weise kann das Eindringen von Kondenswasser in das Agarmedium verhindert werden.

10.7.3.3 Pufferlösung

Es wurde ein Kaliumphosphatpuffer mit einer Konzentration von $c = 0,05 \text{ mol/L}$ bei einem pH-Wert von 7,0 verwendet. Dazu wurden 1,32 g KH_2PO_4 und 2,66 g wasserfreies K_2HPO_4 in wenig entionisiertem Wasser gelöst und die Lösung anschließend mit entionisiertem Wasser auf ein Gesamtvolumen von 500 mL verdünnt.

10.7.4 Stammhaltung

Zur Stammhaltung wurde die so genannte Neunstrich-Vereinzelungstechnik (Abbildung 113) angewendet.

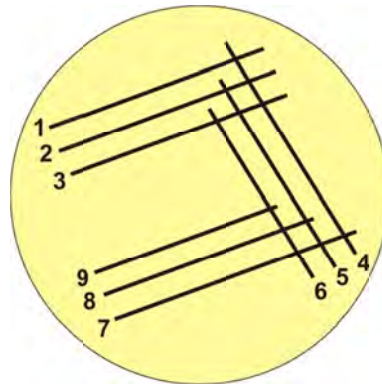


Abbildung 113: Stammhaltung mit Hilfe der Dreistrich-technik zur Vereinzelung von Bakterien.

Dabei wurde eine einzelne Kolonie von einer ca. 3-4 Wochen alten Stammagarplatte mit Hilfe einer durch Ausglühen sterilisierten Impföse entnommen. Zur Vereinzelung der Kolonie wurde die beladene Impföse dreimal parallel über eine frische Agarplatte geführt (1-3 in Abbildung 113) und anschließend erneut ausgeglüht. Nach Abkühlen der Impföse auf RT (durch Abschrecken im Nährmedium) wurden drei weitere parallele Striche (4-6) senkrecht zu den ersten (1-3) über die Länge der Platte gemacht. Dabei war darauf zu achten, dass jeder neue Strich einen „alten“ Strich weniger kreuzt als der vorherige. Nach nochmaligem Ausglühen der Impföse wurde der Vorgang wiederum senkrecht zu

den vorherigen Strichen wiederholt. Nach Inkubation bei RT für 24 h wurden im Bereich des letzten Strichs einzelne Kolonien erhalten. Diese konnten mit Hilfe einer ausgeglühten Impföse zur Herstellung von Kulturen in flüssigen Medien (Abschnitt 10.7.5) oder der Weiterführung der Stammhaltung nach ca. 3-4 Wochen Aufbewahrung der Stammkulturplatte bei 4 °C einfach entnommen werden.

10.7.5 Kulturen in flüssigem Medium

Die sterile Nährlösung (ca. 50 mL) wurde mit einer Einzelkolonie inokuliert. Dazu wurde wie in Abschnitt 10.7.4 beschrieben eine einzelne Kolonie mit Hilfe einer sterilen Impföse (Ausglühen und Abschrecken in sterilem Medium) von einer Stammkulturplatte entnommen und in das Nährmedium gegeben. Die Kultur wurde bei 37 °C bei 150 U/min auf der Schüttelplatte aerob inkubiert.

10.7.6 Bestimmung der Zellzahl

10.7.6.1 Gesamtzellzahl durch Bestimmung der optischen Dichte

Durch Messung der Absorption, d.h. der optischen Dichte, einer Flüssigkultur kann die Gesamtzellzahl der Kultur bestimmt werden.

Um eine Aussage über die Bakterienkonzentration der Flüssigkultur machen zu können, muss vor Beginn der Herstellung zunächst die optische Dichte des verwendeten Nährmediums als Referenzwert ermittelt werden. Dazu wurde die Absorption bzw. optische Dichte OD_{578} (Referenz) des sterilen Mediums mit Hilfe eines Einstrahl-Photometers bei einer Wellenlänge von 578 nm bestimmt. Nach Inkubation der Kultur wurde die optische Dichte OD_{578} (gesamt) bestimmt und unter Berücksichtigung des Referenzwertes die tatsächliche optische Dichte OD_{578} (Kultur) der „fertigen“ Flüssigkultur nach

$$OD_{578}(\text{Kultur}) = OD_{578}(\text{gesamt}) - OD_{578}(\text{Referenz}) \quad (7)$$

berechnet. Eine optische Dichte von $OD_{578} = 1$ entspricht für Bakterien in der Größe von *Escherichia coli* in etwa einer Gesamtzellzahl von $8 \cdot 10^8/\text{mL}$.^[227] Bei gemessenen Werten von $OD_{578} > 0,5$ musste die Kultur verdünnt werden, da bei zu hohen Konzentrationen eine Beeinflussung der Zellen untereinander nicht ausgeschlossen werden kann.

10.7.6.2 Lebendzellzahl durch Bestimmung der Zahl wachsender Kolonien (KBE-Methode), Ausplattieren von Flüssigkulturproben

Es wurde zunächst eine Verdünnungsreihe der zu untersuchenden Flüssigkultur angefertigt. Dazu wurde eine definierte Menge (100 μL) mit Hilfe einer geeigneten Eppendorfpipette der Kultur entnommen, in ein steriles Mikrozentrifugenröhrchen überführt und danach sterile Pufferlösung (0,9 mL) zugegeben. Die so erreichte Verdünnung (1:9) der Flüssigkultur wurde mit Hilfe eines Vortex-Schüttlers vermischt und auf analoge Weise weitere Verdünnungsstufen (1:99, 1:999 usw.) hergestellt. Unter Berücksichtigung der zu erwartenden Zellzahl (Abschätzung aus der optischen Dichte) wurden je 100 μL von drei aufeinander folgenden Verdünnungen auf Agarplatten ausgestrichen. Dazu wurde die Probe in Flammennähe eines Bunsenbrenners mit einer Pipette in mehreren Tropfen auf die Agarplatte aufgegeben und mit einem *Drigalskispatel*, der zuvor durch Eintauchen in 70 Vol% Ethanol und Abflammen in der Bunsenbrennerflamme entkeimt wurde, sorgfältig über die gesamte Oberfläche der Platte verteilt. Die ausgestrichenen Proben wurden bei 37 °C für 24 h inkubiert. Auf den Platten mit einer „zählbaren“ Menge an gewachsenen Kolonien, d.h. eine ausreichende, aber räumlich gut getrennte Anzahl an Kolonien, wurden diese ausgezählt und unter Berücksichtigung der Verdünnungsreihe aus dem Ergebnis die Lebendzellzahl oder die Anzahl kolonienbildender Einheiten pro Milliliter (KBE/mL) bestimmt.

10.7.7 Bestimmung der minimalen Hemmkonzentration (MHK)

Analog zu DIN58940-6

Es wurde zunächst eine Flüssigkultur der gewünschten Bakterienspezies nach 10.7.5 hergestellt und bei 37 °C inkubiert bis eine optische Dichte von ca. OD_{578} (Kultur) = 0,125 entsprechend einer Gesamtzellzahl von etwa 10^8 Zellen/mL erreicht war. Diese Bakteriensuspension wurde mit Phosphatpuffer 1:99 verdünnt (entsprechend ca. 10^6 Zellen/mL) und je 1 mL der verdünnten Bakteriensuspension in die Kavitäten einer sterilen Kunststofftiterplatte gegeben.

Zur Grobbestimmung der minimalen Hemmkonzentration (MHK) einer Substanz wurde eine Lösung der zu untersuchenden Probe in relativ hoher Konzentration, z.B. 100 mg/mL (10 Gew%), in entionisiertem Wasser hergestellt und eine logarithmische Verdünnungsreihe, bis z.B. 0,01 mg/mL (10^{-3} Gew%) angefertigt. Von diesen Lösungen wurden je 4 x 1 mL zu dem Inokulum in die Kavitäten der Titerplatte gegeben. Außerdem wurde als Referenzprobe 4 x 1 mL Phosphatpuffer in 4 inokulierte Kavitäten gegeben. Es ist zu beachten, dass sich eine weitere Verdünnung sowohl der Bakterien als auch der Testsubstanz ergibt. Die Konzentration der Bakterien liegt bei ca. $5 \cdot 10^5$ Zellen/mL und die der Proben zwischen 50 mg/mL (5 Gew%) und 0,005 mg/mL ($5 \cdot 10^{-4}$ Gew%). Die Titerplatte wird bei 37 °C für 24 h inkubiert. Eine Trübung der Lösung in den Kavitäten zeigt ungehindertes Bakterienwachstum an, während klare Lösungen behindertes Wachstum bedeuten. Die MHK liegt daher bei der geringsten Konzentration, die eine klare Testlösung zeigt.

Für eine genauere Bestimmung der MHK wird das Experiment bei Probenkonzentrationen zwischen der letzten klaren und der ersten trüben Probe (lineare Verdünnungsreihe) wiederholt.

10.7.8 Bestimmung der minimalen bakteriziden Konzentration (MBK)

Analog zu DIN58940-7

Die Bestimmung der minimalen bakteriziden Konzentration (MBK) einer Substanz schließt sich unmittelbar an die Bestimmung der MHK dieser Substanz an. Von den Testlösungen, die bei der MHK-Bestimmung eine klare Testlösung zeigten, wurde je 0,1 mL entnommen und nach 10.7.6.2 auf einer

Agarplatte ausgestrichen. Die Platten wurden für 24 h bei 37 °C inkubiert. Die Agarplatten, auf denen kein Kolonienwachstum zu erkennen war, zeigen bakterizide Wirkung der aufgetragenen Konzentration der Testsubstanz an. Die geringste Konzentration mit bakterizider Wirkung ist die MBK der Testsubstanz.

10.7.9 Agardiffusionstest – Auswaschung antibakterieller Wirkstoffe

DIN58940-3

Es wurde nach 10.7.5 und 10.7.6.2 eine Bakteriensuspension mit einer Gesamtzellzahl von 10^6 /mL bis 10^8 /mL hergestellt und 0,1 mL dieser Suspension auf einer Agarplatte ausgestrichen. Eine ca. 2 cm x 2 cm große Probe des zu testenden Materials wurde auf die inokulierte Platte mit Hilfe eines sterilen Spatels oder einer sterilen Pinzette (Eintauchen in 70 Vol% Ethanol und Abflammen im Bunsenbrenner) aufgelegt und vorsichtig angedrückt. Auf der Rückseite der Platte wurden die Umrisse der Probe mit einem Folienschreiber markiert. Die Agarplatte wurde anschließend bei 37 °C für 24 h (*E. coli*) inkubiert. Bei Ausbildung eines so genannten Hemmhofs, d.h. einer nicht kolonienbewachsenen Zone, um die aufgebrachte Testsubstanz liegt eine antibakterielle Aktivität der Substanz auf Grund des Auswaschens bzw. der Diffusion des eigentlichen Wirkstoffs in das Agarmedium vor.

10.7.10 Schüttelflaschentest – Zeitabhängigkeit der Aktivität

ASTM E2149

Es wurde zunächst eine Flüssigkultur der gewünschten Bakterienspezies nach 10.7.5 hergestellt und bei 37 °C inkubiert bis eine optische Dichte von ca. $OD_{578}(\text{Kultur}) = 0,125$ entsprechend einer Gesamtzellzahl von etwa 10^8 Zellen/mL erreicht war. Diese Bakteriensuspension wurde mit Phosphatpuffer 1:99 verdünnt (entsprechend ca. 10^6 Zellen/mL).

10.7.10.1 Heterogenes Probenmaterial – Faservlies, Baumwollgewebe

Es wurde eine bekannte Menge der zu testenden Substanz (evtl. bekannte Abmessungen) in ein steriles Mikrozentrifugenröhrchen (2 mL) gegeben. Anschließend wurden 0,9 mL der verdünnten Bakteriendispersion (ca. 10^6 KBE/mL) zugegeben und mit 0,9 mL Phosphatpuffer verdünnt. Als Kontrolle wurde ein weiteres steriles Mikrozentrifugenröhrchen (2 mL) mit je 0,9 mL der verdünnten Bakterien-suspension und des Phosphatpuffers befüllt. Die Proben wurden bei RT inkubiert. In bestimmten Zeitintervallen wurden je 100 μ L der Testlösungen bzw. der Kontrolle nach sorgfältigem Schütteln der Mikrozentrifugenröhrchen auf dem Vortex entnommen und eine logarithmische Verdünnungsreihe in Phosphatpuffer hergestellt (bis 1:999). Je 100 μ L der Verdünnungen und der Testlösungen bzw. der Kontrolle wurden nach Abschnitt 10.7.6.2 auf Agarplatten ausgestrichen und die Lebendzellzahl bestimmt.

Tabelle 35: Zeitabhängige Reduktion der Bakterienzahl (*E.coli*) der elektrogesponnenen Faservliese.

QPU	Probe	Bakterienreduktion nach			
		2 min	30 min	60 min	120 min
CH ₃ -PU ⁺ I ⁻	JH83_F	50%	log 3	log 4	≥ log 4
C ₂ H ₅ -PU ⁺ I ⁻	JH83_B	65%	log 3	log 4	≥ log 4
C ₂ H ₅ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_C	75%	log 3	log 4	≥ log 4
C ₃ H ₇ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_A	50%	log 2	log 3	log 4
C ₄ H ₉ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_K	65%	log 2	log 2	log 4
C ₅ H ₁₁ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_H	55%	log 1	log 1	log 4
C ₆ H ₁₃ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_D	60%	log 1	log 1	log 4
C ₈ H ₁₇ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_G	70%	log 1	log 1	log 3
C ₁₀ H ₂₁ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_E	75%	log 1	log 1	log 3
C ₁₂ H ₂₅ -PU ⁺ Br ⁻	JH83_I	70%	log 1	log 1	log 3

10.7.10.2 Homogenes Probenmaterial – Dispersion

Es wurde zunächst eine Lösung bzw. eine Dispersion bekannter Konzentration oberhalb der MHK (falls bekannt) der zu testenden Substanz in entionisiertem Wasser hergestellt. Ausgehend von dieser Lösung bzw. Dispersion wurde eine lineare Verdünnungsreihe mit entionisiertem Wasser angefertigt.

Bei unbekannter oder nicht zu ermittelnder MHK empfiehlt sich zunächst eine logarithmische Verdünnungsreihe ausgehend von möglichst hohen Konzentrationen. Je 0,9 mL der einzelnen Verdünnungsstufen sowie der Originallösung bzw. -dispersion wurden in ein steriles Mikrozentrifugenröhrchen (2 mL) gefüllt. Anschließend wurden 0,9 mL der verdünnten Bakteriendispersion (ca. 10^6 KBE/mL) zugegeben. Zu beachten ist die dadurch auftretende weitere Verdünnungsstufe sowohl der Bakteriensuspension als auch der Testlösungen. Als Kontrolle wurde ein weiteres steriles Mikrozentrifugenröhrchen (2 mL) mit je 0,9 mL der verdünnten Bakteriensuspension und des Phosphatpuffers befüllt. Die Proben wurden bei RT inkubiert. In bestimmten Zeitintervallen wurden je 100 μ L der Testlösungen bzw. der Kontrolle nach sorgfältigem Schütteln der Mikrozentrifugenröhrchen auf dem Vortex entnommen und eine logarithmische Verdünnungsreihe in Phosphatpuffer hergestellt (bis 1:999). Je 100 μ L der Verdünnungen und der Testlösungen bzw. der Kontrolle wurden nach 10.7.6.2 auf Agarplatten ausgestrichen und die Lebendzellzahl bestimmt.

Tabelle 36: Verdünnungsreihe der Dispersionen, Konzentrationen inkl. Bakteriensuspension.

Verdünnung	Konzentration		Verdünnung	Konzentration	
	/ Gew%	/ mg·mL ⁻¹		/ Gew%	/ mg·mL ⁻¹
S00	1	10	S06	$1,56 \cdot 10^{-2}$	0,156
S01	0,5	5	S07	$7,81 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$
S02	0,25	2,5	S08	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
S03	0,125	1,25	S09	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$
S04	$6,25 \cdot 10^{-2}$	0,625	S10	$9,77 \cdot 10^{-4}$	$9,75 \cdot 10^{-3}$
S05	$3,13 \cdot 10^{-2}$	0,313	S11	$4,88 \cdot 10^{-4}$	$4,88 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 37: Zeitabhängige Bakterienreduktion der Dispersionsverdünnungsreihen von CH₃-PU⁺I⁻ (JH83_F) und C₂H₅-PU⁺I⁻ (JH83_B).

Verdünnung	Bakterienreduktion							
	JH83F	10 min	60 min	120 min	JH83B	10 min	60 min	120 min
S00-S06		≥ log 4	≥ log 4	≥ log 4		≥ log 4	≥ log 4	≥ log 4
S07		log 2	≥ log 4	≥ log 4		log 2	log 3	≥ log 4
S08		0	50%	80%		0	45%	80%
S09-S11		0	0	0		0	0	0

Tabelle 38: Zeitabhängige Bakterienreduktion der Dispersionsverdünnungsreihen von $C_5H_{11}-PU^+Br^-$ (JH83_H) und $C_6H_{13}-PU^+Br^-$ (JH83_D).

Verdünnung	Bakterienreduktion							
	JH83H	10 min	60 min	120 min	JH83D	10 min	60 min	120 min
S00-S05		≥ log 4	≥ log 4	≥ log 4		≥ log 4	≥ log 4	≥ log 4
S06		log 2	≥ log 4	≥ log 4		log 2	≥ log 4	≥ log 4
S07		log 1	log 2	log 3		95%	log 2	log 3
S08		75%	log 1	log 3		80%	log 2	log 3
S09		< 50%	70%	log 1		50%	70%	95%
S10		< 30%	< 50%	50%		< 30%	60%	70%
S11		< 20%	< 40%	< 40%		< 30%	< 40%	< 50%

10.7.11 „Bakteriophobie“ von Oberflächen

DIN 10113-3 (Abklatschtest)

Es wurde nach Abschnitt 10.7.5 eine Bakteriensuspension mit einer Gesamtzellzahl von 10^6 /mL hergestellt und nach Abschnitt 10.7.6.2 die Lebendzellzahl bestimmt. Eine ca. 2 cm x 2 cm große Probe des zu testenden Materials wurde in ein steriles Zentrifugenröhrchen (50 mL) gegeben und 10 mL der Bakterienkultur zugefügt. Nach 15 min bei RT wurde die Probe mit Hilfe einer sterilen Pinzette aus der Bakteriensuspension entfernt und nach Abtropfen in ein Zentrifugenröhrchen (50 mL) mit 10 mL sterilem Phosphatpuffer gegeben. Die Probe wurde für 30 s auf dem Vortex geschüttelt, mit einer sterilen Pinzette entnommen. Dieser Waschvorgang wurde noch zweimal wiederholt. Je 0,1 mL der Waschlösungen wurden nach 10.7.6.2 auf frischen Agarplatten ausgestrichen. Die gewaschene Probe wurde auf eine weitere frische Agarplatte dreimal mit der gesamten Fläche angedrückt und anschließend abgelegt. Die Agarplatten wurden für 24 h (*E. coli*) bei 37 °C inkubiert. Die auf den Platten gewachsenen Kolonien wurden, falls vorhanden, ausgezählt.

11 Literatur

- [1] A. Fanshawe, S. Venables, *Himalaya Apline-style*, Hodder & Stoughton Ltd, London, **1995**.
 - [2] R. A. Scott, *Textiles for Protection*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, **2005**.
 - [3] J. D. Schroeder, J. C. Scales, *Vol. 20020051754*, US, **2002**.
 - [4] C. Rosinskaya, A. Weinberg, *Vol. 20040106912*, US, **2004**.
 - [5] S. E. Tebbs, T. S. J. Elliot, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **1993**, 31, 261.
 - [6] N. Kawabata, I. Fujita, T. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 60, 911.
 - [7] J. C. Tiller, C. J. Liao, K. Lewis, A. M. Klibanov, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2001**, 98, 5981.
 - [8] J. E. Vigh, P. Lo, A. J. Dziabo, M. P. Wong, *Vol. 5277901*, US, **1994**.
 - [9] J. R. Robertson, *Vol. 5358688*, US, **1994**.
 - [10] N. N. D. Daoud, N. A. Dickinson, P. Gilbert, *Microbios* **1983**, 37, 75.
 - [11] P. Gilbert, A. N. A. Al-Taae, *Letters in Applied Microbiology* **1985**, 1, 101.
 - [12] R. M. Versteegen, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Angewandte Chemie* **1999**, 111, 3095.
 - [13] O. Bayer, H. Rinke, W. Siefken, O. L., *Vol. DRP 782 981*, **1937**.
 - [14] O. Bayer, *Angew. Chem. A* **1947**, 59, 257.
 - [15] R. Sachtleben, A. Hermann, *Von der Alchemie zur Großsynthese: Große Chemiker*, Ernst Bat-tenberg Verlag, Stuttgart, **1961**.
 - [16] T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5595.
 - [17] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
 - [18] G. Oertel, L. Abele, *Polyurethane*, Hanser, München, **1983**.
 - [19] G. Wegener, M. Brandt, L. Duda, J. Hofmann, B. Kleszczewski, D. Koch, R.-J. Kumpf, H. Orzesek, H.-G. Pirkel, C. Six, C. Steinlein, M. Weisbeck, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 221, 303.
 - [20] S. Adanur, *Wellington sears handbook of industrial textiles*, Techonomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania, **1995**.
 - [21] P. Bajaj, A. K. Sengupta, B. Tech, *Textile progress* **1992**, 22, 1.
-

- [22] D. A. Holmes, *"Textiles for survival"*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, **2000**.
 - [23] M. Egg, R. Goedecker-Ciolek, W. Groenman-van Waateringe, K. Spindler, *Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums* 39/1992, 1993, Mainz, **1993**.
 - [24] H. Klotz, *Die Entdeckung von Çatal Höyük - Der archeologische Jahrhundertfund*, Beck, München, **1997**.
 - [25] W. Mönninghoff, *King Cotton. Kulturgeschichte der Baumwolle*, Artemis und Winkler, Düsseldorf, **2006**.
 - [26] D. Rigby, <http://davidrigbyassociates.co.uk>, **2002**.
 - [27] M. Miraftab, *"Technical fiber"*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, **2000**.
 - [28] S. R. Patel, D. Urech, H. P. Werner, *Journal of theatre nursing* **1998**, 8.
 - [29] S. Rajendran, S. C. Anand, *Textile Prograss* **2002**, 32.
 - [30] T. L. Vigo, *Chemical processing of fibers and fabrics, Functional finishes Part A* **1983**, 368.
 - [31] H. Choi, M. Bide, M. Phaneuf, *Textile Research Journal* **2004**, 74, 333.
 - [32] N. Belkin, *Technical Textiles International* **1993**, 22.
 - [33] N. Belkin, *The Guthrie Journal* **2002**, 71, 108.
 - [34] K. K. Leonas, *American Journal of Infection Control* **1998**, 26, 495.
 - [35] T. M. McLellan, *Aviation, space and environmental medicine* **1996**, 67, 1057.
 - [36] J. E. Richardson, M. F. Capra, *Journal of occupational and environmental medicine* **2001**, 43, 1064.
 - [37] E. Wilusz, Q. T. Truong, D. Rivin, *Polymeric materials science and engineering* **1997**, 77, 365.
 - [38] J. Cho, S. Tanabe, G. Cho, *Journal of physiological anthropology* **1997**, 16, 87.
 - [39] P. Gibson, H. L. Schreuder-Gibson, D. Rivin, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects* **2001**, 187.
 - [40] D. S. Wasterlund, *Applied ergonomics* **1998**, 29, 179.
 - [41] H. L. Schreuder-Gibson, Q. T. Truong, J. E. Walker, *MRS bulletin* **2003**, 28, 574.
 - [42] L. Qian, *AATCC review* **2004**, 4, 14.
-

- [43] G. M. Bose, *Oratio de attractione et electricitate*, Wittenberg, **1733**.
 - [44] G. M. Bose, *Pr. de electricitate*, Wittenberg, **1743**.
 - [45] G. M. Bose, *Recherches sur la cause et sur la véritable théorie de l'électricité*, Wittenberg, **1745**.
 - [46] J. F. Cooley, *Vol. US 692,631*, **1902**.
 - [47] J. F. Cooley, *Vol. US 745,276*, **1903**.
 - [48] K. Hagiwaba, O. Oji-Machi, K. Ku, *Vol. Jpn 1,699,615*, **1929**.
 - [49] W. J. Morton, *Vol. US 705,691*, **1902**.
 - [50] L. Rayleigh, *Philos. Mag.* **1882**, 14, 184.
 - [51] A. Formhals, *Vol. US 1,975,504*, **1934**.
 - [52] M. Jacobsen, *Chemiefasern/Textilind.* **1991**, 36.
 - [53] W. Simm, K. Gosling, R. Bonart, B. v. Falkai, *Vol. GB 1346231*, **1972**.
 - [54] J. Doshi, G. Srinivasan, D. Reneker, *Polym. News* **1995**, 20, 206.
 - [55] S. N. Reznik, A. L. Yarin, A. Theron, E. Zussmann, *J. Fluid Mech.* **2004**, 516, 349.
 - [56] G. Taylor, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1964**, 280, 383.
 - [57] M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, *J. Electrostat.* **1989**, 22, 135.
 - [58] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 4836.
 - [59] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 3018.
 - [60] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 4531.
 - [61] T. Subbiah, G. S. Bhat, R. W. Tock, S. Parameswaran, S. S. Ramkumar, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 96, 557.
 - [62] M. M. Hohmann, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, *Phys. Fluids* **2001**, 13, 2201.
 - [63] M. M. Hohmann, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, *Phys. Fluids* **2001**, 13, 2221.
 - [64] T. Pakula, J. Grebrowicz, M. Kryszewski, *Polym. Bull.* **1980**, 2, 799.
-

- [65] F. D. Rumscheidt, S. G. Mason, *J. Colloid Sci.* **1962**, *17*, 260.
 - [66] L. R. J. W. Strutt, *Philos. Mag.* **1892**, *34*, 145.
 - [67] S. Tomotika, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1935**, *150*, 322.
 - [68] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5770.
 - [69] M. M. Tomadakis, S. V. Sotirchos, *AIChE J.* **1991**, *37*, 74.
 - [70] M. M. Tomadakis, S. V. Sotirchos, *AIChE J.* **1993**, *39*, 397.
 - [71] P. Gibson, H. L. Schreuder-Gibson, D. Rivin, *Colloids Surf. A* **2001**, *187-188*, 469.
 - [72] H. L. Schreuder-Gibson, P. Gibson, K. Senecal, M. Sennett, J. E. Walker, W. Yeomans, D. Ziegler, P. P. Tsai, *J. Adv. Mater.* **2002**, *34*, 44.
 - [73] P. P. Tsai, H. L. Schreuder-Gibson, P. Gibson, *J. Electrostat.* **2002**, *54*, 333.
 - [74] M. T. Madigan, J. M. Martinko, J. Parker, *Brock Mikrobiologie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2003**.
 - [75] J. Y. Maillard, *J. Appl. Microbiol. Symp. Suppl.* **2002**, *92*, 16S.
 - [76] G. McDonnell, A. D. Russell, *Clinical Microbiology Reviews* **1999**, *12*, 147.
 - [77] W. B. Hugo, *Principles and practice of disinfection, preservation and sterilization*, Wiley-Blackwell, Oxford, **1999**.
 - [78] A. D. Russell, I. Chopra, *Understanding antibacterial action and resistance*, Ellis Horwood, Chichester, **1996**.
 - [79] A. D. Russell, J. R. Furr, J. Y. Maillard, *ASM News* **1997**, *63*, 481.
 - [80] B. M. A. El-Falaha, D. T. Rogers, A. D. Russell, J. R. Furr, *Current Microbiology* **1985**, *12*, 187.
 - [81] B. M. A. El-Falaha, A. D. Russell, J. R. Furr, *Letters in Applied Microbiology* **1985**, *1*, 21.
 - [82] K. A. Fitzgerald, A. Davies, A. D. Russell, *Letters in Applied Microbiology* **1992**, *14*, 91.
 - [83] D. S. Jones, S. P. Gorman, D. F. McCafferty, A. D. Woolfson, *Journal of Applied Bacteriology* **1991**, *71*, 218.
 - [84] S. P. Gorman, E. M. Scott, A. D. Russell, *Journal of Applied Bacteriology* **1980**, *48*, 161.
 - [85] H. M. Ayres, J. R. Furr, A. D. Russell, *Letters in Applied Microbiology* **1999**, *28*, 13.
-

- [86] S. J. Broadley, P. A. Jenkins, J. R. Furr, A. D. Russell, *J. Med. Microbiol.* **1995**, 43, 458.
 - [87] A. D. Russell, J. R. Furr, *Journal of Applied Bacteriology* **1977**, 43, 253.
 - [88] H. Haque, A. D. Russell, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **1974**, 5, 224.
 - [89] M. Vaara, *Microbiology Reviews* **1992**, 56, 395.
 - [90] A. Bolle, E. Kellenberger, *Schweizerische Zeitschrift für Pathologie und Bakteriologie* **1958**, 21, 714.
 - [91] B. M. A. El-Falaha, J. R. Furr, A. D. Russell, *Letters in Applied Microbiology* **1989**, 8, 15.
 - [92] S. F. Bloomfield, *Journal of Applied Bacteriology* **1974**, 37, 117.
 - [93] S. P. Denyer, W. B. Hugo, *Journal of Pharmacy and Pharmacology* **1977**, 29, 66P.
 - [94] D. Mlynarcik, S. P. Denyer, W. B. Hugo, *Microbios* **1981**, 30, 27.
 - [95] T. Kuyyakanond, L. B. Quesnel, *FEMS Microbiology Letters* **1992**, 100, 211.
 - [96] S. Y. Liau, D. C. Read, W. J. Pugh, J. R. Furr, A. D. Russell, *Letters in Applied Microbiology* **1997**, 25, 279.
 - [97] A. D. Russell, W. B. Hugo, *Progress in Medical Chemistry* **1994**, 31, 351.
 - [98] P. Gilbert, L. E. Moore, *J. Appl. Microbiol.* **2005**, 99, 703.
 - [99] P. A. Lambert, S. M. Hammond, *Biochem Biophys Acta* **1973**, 54, 796.
 - [100] W. D. Salt, D. Wiseman, *J Pharm Pharmacol* **1970**, 22, 261.
 - [101] M. R. J. Salton, *Journal of General Microbiology* **1951**, 5, 391.
 - [102] P. Broxton, P. M. Woodcock, P. Gilbert, *Microbios* **1984**, 41, 15.
 - [103] A. Davies, *J Periodontol* **1973**, 8, 68.
 - [104] J. E. Jensen, *Biochem Pharmacol* **1975**, 24, 2163.
 - [105] P. Broxton, P. M. Woodcock, M. Heatley, P. Gilbert, *Journal of Applied Bacteriology* **1984**, 57, 115.
 - [106] T. Ikeda, S. Tazuke, C. H. Bamford, *J. Chem. Res.* **1985**, 6, 180.
 - [107] T. Ikeda, S. Tazuke, A. Ledwith, C. H. Bamford, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1985**, 58, 705.
-

- [108] T. Ikeda, A. Ledwith, C. H. Bamford, R. A. Hann, *Biochim Biophys Acta* **1984**, 769, 57.
 - [109] T. Ikeda, S. Tazuke, M. Watanabe, *Biochim Biophys Acta* **1984**, 735, 380.
 - [110] P. Broxton, P. M. Woodcock, P. Gilbert, *Journal of Applied Bacteriology* **1983**, 54, 345.
 - [111] J. Ciak, F. E. Hahn, *Science* **1967**, 156, 655.
 - [112] M. L. Seligman, H. G. Mandel, *Journal of General Microbiology* **1971**, 68, 135.
 - [113] D. L. Daltrey, W. B. Hugo, *Mircobios* **1974**, 11, 131.
 - [114] A. Davies, M. Bentley, B. S. Field, *Journal of Applied Bacteriology* **1968**, 31, 448.
 - [115] A. Davies, B. S. Field, *Journal of Applied Bacteriology* **1969**, 32, 233.
 - [116] K. A. Fitzgerald, A. Davies, A. D. Russell, *FEMS Microbiology Letters* **1989**, 60, 327.
 - [117] W. B. Hugo, Longworth, *Journal of Pharmacy and Pharmacology* **1964**, 16, 751.
 - [118] W. B. Hugo, Longworth, *Journal of Pharmacy and Pharmacology* **1965**, 17, 28.
 - [119] R. L. P. Adams, R. H. Burdon, A. M. Campbell, D. P. Leader, R. M. S. Smellie, *The Biochemistry of Nucleic Acids*, Chapman & Hall, London, **1981**.
 - [120] A. K. Greene, B. K. Few, J. C. Serafini, *Journal of Dairy Science* **1993**, 76, 3612.
 - [121] R. K. Hoffman, *Inhibition and Destruction of the Microbial Cell*, Academic Press, London, **1971**.
 - [122] G. W. Kaatz, S. M. Seo, C. A. Ruble, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **1993**, 37, 1086.
 - [123] B. E. McMurray, *Pharmacotherapy* **1992**, 12, 86s.
 - [124] B. Dixon, *ASM News* **2000**, 66, 264.
 - [125] S. E. Feinman, *ASM News* **1999**, 64.
 - [126] D. L. Georgala, ACMSF, London, **1999**.
 - [127] J. T. Magee, E. L. Pritchard, K. A. Fitzgerald, F. D. J. Dunstan, A. J. Howard, *Br Med J* **1999**, 319, 1239.
 - [128] G. O. Rao, *Drugs* **1998**, 55, 323.
 - [129] B. Lansdown, K. Jensen, M. Q. Jensen, *J. Wound Care* **2003**, 12, 205.
-

- [130] S. Thomas, P. McCubbin, *J. Wound Care* **2003**, 12, 101.
 - [131] S. Thomas, P. McCubbin, *J. Wound Care* **2003**, 12, 305.
 - [132] J. B. Wright, K. Lam, M. E. Olson, R. E. Burrell, *Wounds* **2003**, 15, 133.
 - [133] V. Sedlarík, T. Galya, J. Sedlaríková, P. Valasek, P. Saha, *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 110, 3178.
 - [134] V. Sedlarík, T. Galya, J. Sedlaríková, P. Valasek, P. Saha, *Polymer Degradation and Stability* **2010**, 95, 399.
 - [135] J. H. Park, M. R. Karim, I. K. Kim, I. W. Cheong, J. W. Kim, D. G. Bae, J. W. Cho, J. H. Yeum, *Coll. Polym. Sci.* **2010**, 288, 115.
 - [136] S. H. Jeong, Y. H. Hwang, S. C. Yi, *Polymer Fibres* **2005**, 40, 5413.
 - [137] N. T. P. Phong, N. V. K. Thanh, P. H. Phuong, *Journal of Physics: Conference Series* **2009**, 187, 012079.
 - [138] P. Jain, T. Pradeep, *Biotechnology and Bioengineering* **2005**, 90, 59.
 - [139] T. R. Thatiparti, A. Kano, A. Maruyama, A. Takahara, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, 47, 4950.
 - [140] L. Seungsin, *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 114, 3652.
 - [141] C.-C. Chen, C.-C. Wang, J.-T. Yeh, *Textile Research Journal* **2010**, 80, 291.
 - [142] S. Xia, Z. Wang, J. Yang, L. Hao, J. Wu, *Adv. Mat. Res.* **2009**, 79-82, 667.
 - [143] V. Ruggeri, I. Francolini, G. Donelli, A. Piozzi, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2006**, 81A, 287.
 - [144] F. Crisante, I. Francolini, M. Bellusci, A. Martinelli, L. D'Ilario, A. Piozzi, *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **2009**, 36, 555.
 - [145] Y. Hong, K. Fujimoto, R. Hashizume, W. R. Wagner, *Biomacromolecules* **2008**, 9, 1200.
 - [146] J. Han, T.-X. Chen, C. J. Branford-White, L.-M. Zhu, *International Journal of Pharmaceutics* **2009**, 382, 215.
 - [147] G. Amitai, J. Andersen, S. Wargo, G. Asche, J. Chir, R. Koepsel, A. J. Russell, *Biomaterials* **2009**, 30, 6522.
 - [148] X. Sun, Z. Cao, Y. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 607.
-

- [149] P. Heisig, T. Claußen, M. G., *Zeitschrift für Wundheilung* **2006**, 6, 304.
 - [150] A. Atef El-Sayed, L. El Gabry, O. Allam, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **21**, 507.
 - [151] J. M. Yang, S. J. Yang, H. T. Lin, T.-H. Wu, H.-J. Chen, *Materials Science and Engineering: C* **2008**, 28, 150.
 - [152] M. R. Badrossamay, G. Sun, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **2009**, 89B, 93.
 - [153] K. Tan, S. K. Obendorf, *Journal of Membrane Science* **2007**, 289, 199.
 - [154] T. Ikeda, *High Perform Biomat* **1991**, 7, 743.
 - [155] T. Ikeda, S. Tazuke, Y. Suzuki, *Makromol. Chem.* **1984**, 185, 869.
 - [156] E. Kenawy, F. I. Abdel-Hay, A. El-Raheem, R. El-Shanshoury, M. H. El-Newehy, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 2384.
 - [157] Tashiro, *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, 286, 63.
 - [158] J. Hazziza-Laskar, G. Helary, G. Sauvet, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 58, 77.
 - [159] T. Ikeda, H. Hirayama, H. Yamaguchi, S. Tazuke, M. Watanabe, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **1986**, 30, 132.
 - [160] T. Abel, J. I. Cohen, R. Engel, M. Filshtinskaya, A. Melkonian, K. Melkonian, *Carbohydr. Res.* **2002**, 337, 2495.
 - [161] C. R. Birnie, D. Malamud, R. L. Schanaare, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **2000**, 44, 2514.
 - [162] S. Borman, *Sci. Tech.* **2001**, 79, 13.
 - [163] N. Nurdin, G. Helary, G. Sauvet, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 50, 663.
 - [164] N. Nurdin, G. Helary, G. Sauvet, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 50, 671.
 - [165] E. Kenawy, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 1364.
 - [166] T. J. Beveridge, *J. Bacteriol.* **1999**, 181, 4725.
 - [167] R. Nigmatullin, F. Gao, V. Konovalova, *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, 294, 795.
 - [168] B. Dizman, M. O. Elasri, L. J. Mathias, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 5965.
-

- [169] B. Dizman, L. J. Mathias, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5844.
 - [170] B. Ayfer, B. Dizman, M. O. Elasri, L. J. Mathias, D. Avci, *Designed Monomers and Polymers* **2005**, *8*, 437.
 - [171] B. Dizman, M. O. Elasri, L. J. Mathias, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5738.
 - [172] J. A. Grapski, S. L. Cooper, *Biomaterials* **2001**, *22*, 2239.
 - [173] Y. Lu, R. C. Larock, *Chem Sus Chem* **2010**, *3*, 329.
 - [174] N. Kébir, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard, C. Bunel, T. Jouenne, *Biomaterials* **2007**, *28*, 4200.
 - [175] D. I. Cha, H. Y. Kim, K. H. Lee, Y. C. Jung, J. W. Cho, B. C. Chun, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 460.
 - [176] M. M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Erman, *Polymer* **2002**, *43*, 3303.
 - [177] J. Guan, K. L. Fujimoto, M. S. Sacks, W. R. Wagner, *Biomaterials* **2005**, *26*, 3961.
 - [178] M. G. McKee, T. Park, S. Unal, I. Yilgor, T. E. Long, *Polymer* **2005**, *46*, 2011.
 - [179] A. Pedicini, R. J. Farris, *Polymer* **2003**, *44*, 6857.
 - [180] E. H. Jeong, J. Yang, J. H. Youk, *Mater. Let.* **2007**, *61*, 3991.
 - [181] C. Yao, X. Li, K. G. Neoh, Z. Shi, E. T. Kang, *Journal of Membrane Science* **2008**, *320*, 259.
 - [182] Q. Meng, J. Hu, B. Liu, Y. Zhu, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **2009**, *20*, 199.
 - [183] J. L. Hu, *Polym. Int.* **2005**, *54*, 854.
 - [184] V. Melnig, M. O. Apostu, V. Tura, C. Ciobanu, *J. Membr. Sci.* **2005**, *267*, 58.
 - [185] H. Tobushi, T. Hashimoto, N. Ito, S. Hayashi, E. Yamada, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **1998**, *9*, 127.
 - [186] A. Giuliani, G. Pirri, S. F. Nicoletto, *CEJB* **2007**, *2*, 1.
 - [187] S. Wilcox, *BioTeach Journal* **2004**, *2*, 88.
 - [188] M. Conte, F. Aliberti, L. Fucci, M. Piscopo, *World Journal of Microbiology and Biotechnology* **2007**, *23*, 1679.
 - [189] M. Nishikawa, K. Ogawa, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **2004**, *48*, 229.
-

- [190] R. E. Hancock, *Lancet Infect Dis* **2001**, 1, 156.
 - [191] K. Lienkamp, G. N. Tew, *Chemistry - A European Journal* **2009**, 15, 11784.
 - [192] M. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1565.
 - [193] L. L. Kiessling, R. M. Owen, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
 - [194] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18.
 - [195] M. F. Ilker, K. Nüsslein, G. N. Tew, E. B. Coughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15870.
 - [196] K. Lienkamp, A. E. Madkour, K.-N. Kumar, K. Nüsslein, G. N. Tew, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11715.
 - [197] P. Król, *Linear Polyurethanes - Synthesis Methods, Chemical Structures, Properties and Applications*, VSP, Leiden, **2008**.
 - [198] P. Król, B. Król, P. PHoller, N. Telitsyna, *Coll. Polym. Sci.* **2006**, 284, 1107.
 - [199] G. Hauptmann, K.-H. Dörner, J. Hocker, H. W. Illger, G. Pfisterer, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1981**, 98, 237.
 - [200] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
 - [201] V. L. Furer, *Journal of Molecular Structure* **2000**, 520, 117.
 - [202] R. F. Boyer, *Macromolecules* **1974**, 7, 142.
 - [203] T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.* **1950**, 21, 581.
 - [204] B. C. Hancock, G. Zografi, *Pharmaceutical Research* **1994**, 11, 471.
 - [205] N. S. Schneider, J. L. Illinger, F. E. Karasz, *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 48, 1723.
 - [206] B. Yang, W. M. Huang, C. Li, J. H. Chor, *European Polymer Journal* **2005**, 41, 1123.
 - [207] K. Landfester, M. Barrière, *Macromolecules* **2003**, 36, 5119.
 - [208] P. Król, B. Pilch-Pitera, *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 251.
 - [209] P. Król, B. Pilch-Pitera, *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 1229.
 - [210] D. A. Guzonas, D. E. Irish, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 1249.
 - [211] K. Tomizaki, S. Shimizu, M. Onoda, Y. Fujioka, *Chem. Let.* **2008**, 37, 516.
-

- [212] <http://openlearn.open.ac.uk/mod/resource/view.php?id=392893&direct=1>.
 - [213] W. Grellmann, S. Seidler, *Polymer Testing*, Carl Hanser Verlag, München, **2007**.
 - [214] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer, Berlin, **2002**.
 - [215] K. Kubota, S. Fujishige, I. Ando, *Polymer Journal* **1990**, 22, 15.
 - [216] O. Chiantore, M. Guaita, L. Trossarelli, *Makromol. Chem.* **1979**, 180, 969.
 - [217] J. Eliassaf, *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, 22, 873.
 - [218] P. A. Steward, J. Hearn, M. C. Wilkinson, *Advances in Colloid and Interface Science* **2000**, 86, 195.
 - [219] G. B. John, K. Thomas, *Journal of Applied Polymer Science* **1964**, 8, 687.
 - [220] D. Kalin, D. Athene, T. Phil, M. Martin, D. Simon, B. Elizabeth, *Macromolecular Symposia* **2009**, 281, 119.
 - [221] R. Satguru, J. McMahon, R. G. Coogan, *Journal of Coatings Technology* **1994**, 66, 47.
 - [222] M. M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Erman, *Polymer* **2002**, 43, 3303.
 - [223] A. Pedicini, R. J. Farris, *Polymer* **2003**, 44, 6857.
 - [224] O. Prucker, C. Naumann, J. Rühle, C. Frank, W. Knoll, *JACS* **1999**, 121, 8766.
 - [225] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1978**.
 - [226] B. Wiedemann, *Mikrobiologische Diagnostik*, Thieme, Stuttgart, **1992**.
 - [227] J. H. Miller, *Experiments in molecular genetics*, Cold Spring Harbour Press, Cold Spring Harbour, NY, **1972**.
 - [228] M. Beck-Broichsitter, E. Rytting, T. Lebhardt, X. Wang, T. Kissel, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2010**, 41, 244.
 - [229] A. Koshio, M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima, *Nano Letters*, **2001**, 1, 361.
 - [230] C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, Elsevier Appl. Sci., London, **1993**.
-

12 Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Andreas Greiner im Zeitraum von März 2007 bis Juni 2010.

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die es mir durch ihre Hilfe ermöglicht haben diese Arbeit zu schreiben.

Herrn Prof. Dr. Andreas Greiner danke ich für die Bereitstellung des hochinteressanten und interdisziplinären Themas, das mich stets begeistert und herausgefordert hat. Auch möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Greiner und Frau Dr. Seema Agarwal für die vielen anregenden Ratschläge und die Unterstützung, die ich als Doktorandin und auch Diplomandin erhalten habe, bedanken. Herrn Prof. Dr. Joachim H. Wendorff danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein herzlichster Dank gilt Frau Edith Schmidt für ihre immerwährende und unersetzliche Hilfe bei allen größeren und kleineren Problemen in Sachen Organisation, Verwaltung und vielem mehr.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen und der Elektronikwerkstatt danke ich für ihre unkomplizierte Hilfe und ihre kreativen Ideen bei allen möglichen und unmöglichen Problemen.

Dr. Michael Bognitzki möchte ich für seine vielen hilfreichen Tipps bei allen chemischen Fragen und seinen unendlichen Schatz praktischer Hilfsmittel danken.

Für ihre Mühen bei der Bestellung und Organisation von Chemikalien und Verbrauchsmaterial danke ich Frau Martina Gerlach, Katharina Gries, Christoph Luy und ganz besonders Anna Katharina Bier, die wirklich jederzeit zur Stelle war.

Ein ganz herzlicher Dank geht an Elisabeth Giebel für die Herstellung der Polyacrylat-Dispersion und vor allem dafür, dass sie sie mir für meine Experimente überlassen hat.

Norman Grabe und Stefan Bokern gilt mein Dank für ihren unermüdlichen Einsatz an den GPCs und ihre vielen Tipps und Ideen alle GPC-Fragen betreffend. Stefan Bokern danke ich außerdem dafür, dass er mir seine DMF-GPC oft tagelang komplett für mich allein überlassen hat.

Danksagung

Ein ganz besonderer Dank gilt Michael Hellwig für seine Hilfe bei der Einarbeitung in die Elektronenmikroskopie und die Unterstützung bei EDX-Messungen. Ohne ihn wäre mir die Fokussierung so manches Bildes nie geglückt.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an Tobias Lebhardt, der mir mit Rat und Tat bei den DLS und zeta-Potentialmessungen zur Seite stand und Messtermine auch spontan möglich machen konnte.

Bei der zentralen NMR-Abteilung des Fachbereichs und insbesondere Herrn Dr. Ronald Wagner möchte ich mich für die Messung der Korrelationsspektren und die schnelle Hilfe bei allen Fragen bedanken.

Allen anderen Gerätebetreuern und Carsten Sinkel, der jedes Gerät wie seine Westentasche zu kennen scheint, möchte ich für ihre Unterstützung bei den verschiedenen Messungen und ihre Mühen bei der Betreuung, Wartung und Instandhaltung ihrer Schützlinge herzlichst danken.

Allen ehemaligen und aktuellen Laborkollegen sowie der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die inspirierende Zusammenarbeit, viele angeregte fachliche Diskussionen und zahlreiche Unterhaltungen zu Themen, deren weltliche Relevanz zum Teil noch heute schleierhaft ist.

Meinen Vertiefungsstudenten Anne Scheja, Sebastian Fischer, Sarah Konzuch, Lisa Roeder, Alfredo Manenti und Stefanie Bahn Müller danke ich zum einen für ihre tatkräftige Unterstützung und zum anderen für viele lehrreiche Herausforderungen.

Meinen Korrekturlesern Norman Grabe, Marco Gensheimer, Daniel Kehrlöcher, Johannes Koch, Anne und Peter Hehl, sowie allen voran Carsten Sinkel und Felix Koch danke ich für ihre hilfreichen Anmerkungen und ihre Ausdauer.

Meinen Eltern Anne und Peter Hehl, die mich in jeder Situation bedingungslos unterstützen und immer für mich da sind, möchte ich ganz besonders danken. Felix Koch danke ich für seine unendliche Geduld mit mir und den zahlreichen Problemchen dieser Arbeit, bei denen er mich stets unterstützt hat. Ohne ihn wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.